

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

MARCUS LAWRENCE

ÉTUDE EN MONOCOUCHE DE L'INTERACTION
CHLOROPHYLLE a -QUINONE PAR LA FLUORESCENCE
ET LA PHOTOCONDUCTIVITÉ.

MAI 1981

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

AVANT-PROPOS

Le travail effectué dans cette thèse a déjà fait l'objet de deux publications à savoir: "Electron transfer from chlorophyll a to quinone in mono- and multilayer arrays". J.-P. Dodelet, M.F. Lawrence, M. Ringuet et R.M. Leblanc paru dans Photochemistry and Photobiology, Vol. 33, pp. 713 à 720, (1981) et "Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems in multilayer arrays". M.F. Lawrence, J.-P. Dodelet, M. Ringuet, Photochemistry and Photobiology (accepté pour publication le 9 avril 1981).

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier Jean-Pol Dodelet mon directeur de thèse, ainsi que Roger M. Leblanc, Gaetan Munger et Diane Picard.

Cet ouvrage est dédié à William Arthur Lawrence, mon père.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	i
TABLE DES MATIÈRES	ii
LISTE DES FIGURES	iii
LISTE DES TABLES	v
INTRODUCTION	1
APPAREILLAGE	3
a) Dépôt de monocouches	3
b) Mesures de fluorescence	11
c) Mesures de photoconduction.	13
MÉTHODES	15
a) Fluorescence.	15
b) Photoconduction	19
c) Produits utilisés	25
RÉSULTATS ET DISCUSSION	27
a) Fluorescence	27
b) Photoconduction	52
CONCLUSION	81
ANNEXES I	83
ANNEXES II	84
REFERENCES	92

LISTE DES FIGURES

	page
1. Bain de monocouche	4
2. Représentation schématique de l'orientation des molécules en monocouche avant (1) et après (2) compression	8
3. Isotherme de pression de surface de la chlorophylle <u>a</u> pure	9
4. Transfert de monocouches de l'interface air/eau à la surface d'une lamelle	10
5. Spectrofluorimètre laser	12
6. Système de mesure en photoconduction	14
7. Structures moléculaires	17
8. Structures moléculaires	18
9. Spectre de fluorescence, avec ligne de base, pour 1 monocouche de chlorophylle <u>a</u> sur lamelle de quartz.	20
10. Vue éclatée d'une cellule; cellule dans le système de mesure	23
11. Spectre d'absorption et spectre d'action	24
12. Self-extinction de fluorescence de la Chla dans une monocouche diluée avec la PCD, sur lamelles de quartz hydrophiles	29
13. Extinction relative de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la N, N-distearoyl-1, 4-diaminoanthraquinone (SAQ) dans une monocouche	31
14. Extinction relative de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la SAQ dans une monocouche, pour les grandes concentrations de quinone	32
15. Courbe de Stern-Volmer pour l'extinction de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la SAQ dans une monocouche	38
16. Extinction relative de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la SAQ en fonction du nombre de chaînes grasses	42

17.	Extinction relative de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la SAQ en fonction du nombre de monocouches de chlorophylle <u>a</u> pure	47
18.	Variation du photocourant avec l'intensité lumineuse incidente sur le pigment	56
19.	Variation du % d'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques de Chla. pure en fonction du nombre de monocouches de Chla.	59
20.	Extinction relative de fluorescence de la chlorophylle <u>a</u> par la SAQ et la Vitamine K ₁ dans une monocouche	61

LISTE DES TABLES

1.	Variation relative des efficacités de conversion énergétique et des rendements quantiques pour la production de courant	63
2.	Exposant, γ , de l'intensité lumineuse. Effet des quinones sur le rendement quantique pour la production de charges	69

INTRODUCTION

Les cellules photovoltaïques sont des transducteurs d'énergie basés, comme le processus primaire de la photosynthèse, sur la séparation rapide de charges générées lors de l'absorption de lumière. Dans la photosynthèse des plantes vertes, la plastoquinone sert d'accepteur d'électron pour le photosystème II (Govindjee et R. Govindjee, 1975 (1); Trebst, 1978 (2)) alors que c'est l'ubiquinone qui joue le rôle d'accepteur pour la bactérie photosynthétique. (Parson, 1978 (3)). Les quinones interviennent aussi dans la synthèse d'un modèle du centre réactionnel P680 qui parviendrait à imiter la séparation de charges se produisant au niveau de ce piège d'énergie (Kong et Loach, 1980 (4); Ho et coll. 1980 (5)). Les quinones sont donc en photosynthèse un maillon essentiel dans la chimie de transfert d'électron.

Afin d'imiter l'organisation naturelle au niveau moléculaire de la photosynthèse, nous avons voulu reproduire le transfert vectoriel d'électron en utilisant une organisation moléculaire synthétique (Kuhn, 1979 (6)). Celle-ci est obtenue par superposition d'une monocouche de chlorophylle a (Chl_a) avec une monocouche de quinone, ces couches étant éventuellement séparées par une ou plusieurs couches d'arachidate de cadmium. La lumière produit un transfert d'électron de la Chl_a à la quinone. Ce dernier est détecté

par l'extinction de fluorescence de la Chla.

Cette technique ne donne des résultats utiles que si les chromophores demeurent dans leur couche d'origine. Toutefois, il a été démontré par la dépendance linéaire du rendement de fluorescence sur la séparation des pigments, qu'une quinone naturelle peut diffuser à travers plusieurs couches d'arachidate de cadmium.(Costa et Porter, 1974 (7)).

Nous avons trouvé qu'il est possible de maintenir une quinone synthétique, N,N-distearoyl-1,4-diaminoanthraquinone(SAQ), dans sa couche d'origine permettant alors d'obtenir des résultats valables pour le transfert d'électron photoinduit avec la Chla. Cette quinone synthétique a déjà été utilisée en monocouche comme accepteur d'électron avec la Chla (Janzen et coll., 1979(8)). Un signal RPE dû à SAQ⁻ a été obtenu. Janzen et Bolton, 1979(9) mentionnent que cette quinone n'a pas d'effet sur le comportement photoélectrique du système Chla/SAQ en monocouche, tandis que les accepteurs à chaîne grasse insaturée (ubiquinone et plastoquinone) produisent une augmentation des propriétés photoconductrices de la Chla. Ils en ont conclu que la chaîne polyisoprène est la partie importante de la molécule de quinone.

Ceci semble être en contradiction avec le fait que, dans des liposomes, les quinones à chaîne saturée et insaturée sont toutes

deux des catalyseurs efficaces pour le transport d'électron du dithionite vers le ferricyanure (Futami et coll., 1979 (10)).

De plus, (Janzen et Bolton, 1979 (9)) font intervenir un état triplet excité de la Chla pour expliquer les propriétés photoélectriques de ce pigment en présence de quinones, alors que Beddard et coll., 1975 (11) proposent que dans une matrice de lécithine où la diffusion est complètement inhibée durant le temps de vie des états excités, le transfert d'électron entre la Chla et les quinones se fait par l'état singlet de la molécule de Chla.

Nous avons donc voulu examiner le transfert d'électron photoinduit entre des monocouches de Chla et de SAQ afin de savoir si le singlet de la Chla y est impliqué, si certaines configurations sont nécessaires pour que le transfert se fasse et finalement, si la présence de quinone dans une cellule photovoltaïque de Chla modifie les propriétés photoélectriques de ce pigment.

APPAREILLAGE:

a) Dépôt de monocouches

La technique de Blodgett-Langmuir a été utilisée pour la déposition des monocouches (Blodgett, 1935 (12); Blodgett, 1939 (13); Langmuir, 1939 (14)). Le système de déposition (figure 1) comprend un bain d'aluminium (68,0 x 15,8 x 2,5 cm) avec une cavité (15,8 x 5,0 x 4,5 cm) située à 13 cm de l'une des extrémités du

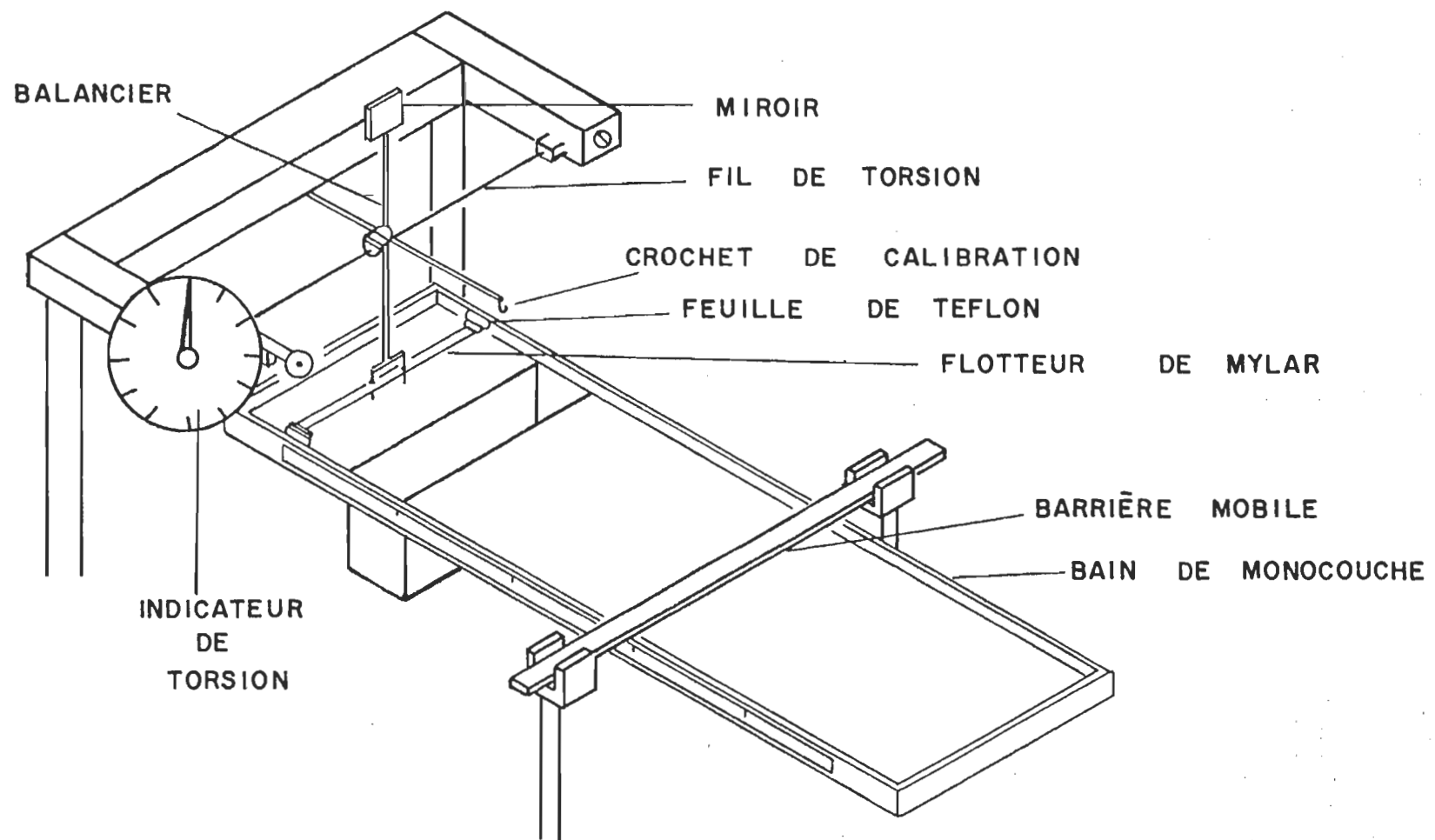


FIGURE 1. Bain de monocouche

bain, de façon à disposer de plus de profondeur (7 cm) à l'endroit où les lamelles plongent dans le bain.

L'intérieur du bain est complètement recouvert de Téflon (Canadian coating industries, Montréal). A mi-chemin entre la cavité et l'extrémité du bain se trouve le système de détection qui comprend un flotteur de "mylar" (Dupont of Canada Ltd, Montréal) (14,0 x 0,8 x 0,0085 cm) attaché à l'aide de minces feuilles de Téflon (Commercial plastics, Montréal) (4,0 x 1,0 x 0,0006 cm) aux parois latérales. A 9 cm au-dessus du flotteur, un fil métallique (corde pour guitare, "Fender" 0,33 mm) passe à travers un léger balancier en aluminium.

Un miroir (1,0 x 1,0 cm) est fixé au bout supérieur de ce balancier et l'autre bout est relié au flotteur par deux petites tiges de métal ("Vitallium"; fil orthopédique, 0,5 mm).

Un indicateur de torsion (cadran, 360 degrés) servant à déterminer le degré de rotation (l'angle) du fil, est connecté au fil de torsion. Ce système est calibré de sorte que l'angle de rotation nous indique la force appliquée par le flotteur à l'interface air/eau. Pour avoir plus de détails sur la calibration du système ainsi que sur la technique de monocouche, voir Munger, 1979 (15). La sensibilité du système est de $0,68 \text{ mN m}^{-1}$ par degré de rotation et elle est fonction du diamètre du fil de torsion.

Une barrière mobile en polyéthylène (20,0 x 1,0 x 1,0 cm) recouverte de Téflon sert à compresser les molécules se trouvant à l'interface air/eau. Cette barrière est déplacée manuellement au moyen d'une vis sans fin de 10 filets par centimètre.

A l'extérieur du bain (sur la paroi faisant face au manipulateur), se trouve une échelle graduée en millimètres permettant de mesurer la distance entre la barrière mobile et le flotteur. Le bain est protégé contre les poussières par une cage de plastique transparent.

Le rayon lumineux d'un laser He-Ne (0,5 mW Spectra Physics modèle 155), est réfléchi sur le miroir se trouvant à l'extrémité du balancier, et tombe sur un écran noir barré d'une ligne blanche horizontale. Avant la déposition de substances à l'interface air/eau, on met le système à zéro. Le point lumineux se situe directement sur la ligne et l'angle de torsion du fil (indiqué sur le cadran) est de zéro. Lorsque les molécules sont ensuite déposées à l'interface air/eau, la force appliquée sur le flotteur entraîne la torsion du fil ce qui déplace le point lumineux sur l'écran.

Pour connaître la pression qui est appliquée sur le flotteur par les molécules, on doit appliquer une force égale et contraire.

Ceci est réalisé en effectuant la rotation du fil à l'aide de l'indicateur de torsion qui y est connecté, de façon à ramener le point lumineux au zéro. A ce moment, l'angle de rotation sur le cadran est relié directement à la pression de surface. Les substances en solution sont déposées goutte à goutte (0.005 ml) à l'interface air/eau à l'aide d'une seringue (0,1 ml, Hamilton Co., Californie) placée à environ 0,2 cm de la surface. Avant la compression, on dépose une quantité suffisante de substance, telle que la pression exercée par les molécules sur le flotteur soit très faible ($< 1 \text{ mN m}^{-1}$).

Toutes les molécules avec lesquelles nous avons travaillé, sont des composés amphipathiques, c'est-à-dire qu'ils possèdent à la fois un groupement fortement polaire et un autre fortement apolaire. Lorsque de telles molécules sont mises en présence d'eau, elles s'orientent de façon à ce que leur partie polaire soit en contact avec les molécules d'eau.

Quand ces molécules sont compressées à la surface du bain, elles forment un film monomoléculaire liquide ou solide correspondant à une organisation à deux dimensions de ces molécules.

L'isotherme de pression de surface (pression de surface en fonction de l'aire moléculaire) est caractéristique du composé formant le film; il permet en outre de déterminer la pression de surface idéale pour le transfert de la monocouche sur le substrat choisi (quartz ou électrode d'Al semitransparente). La figure (2)

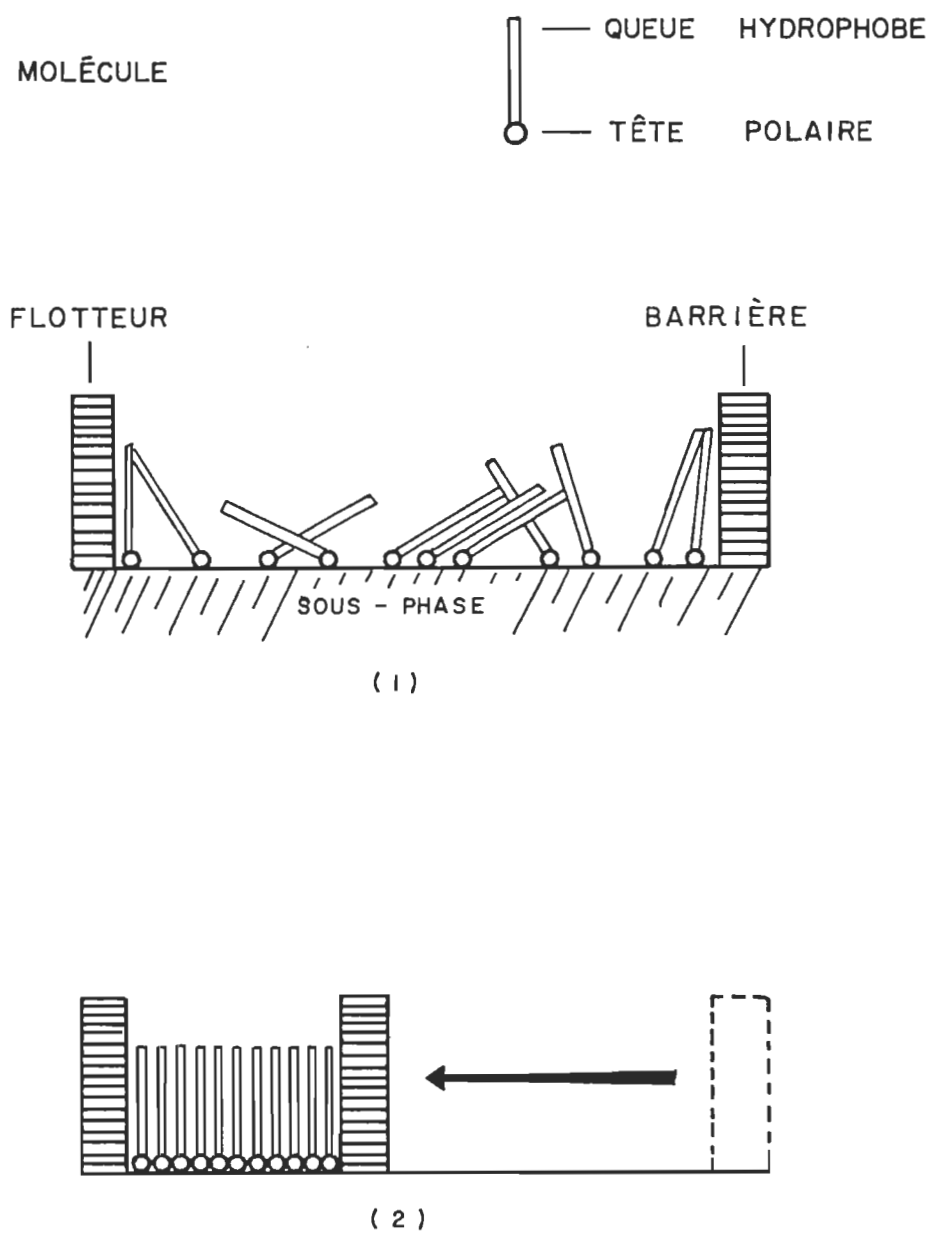


FIGURE 2. Représentation schématique de l'orientation des molécules en monocouche avant (1) et après (2) compression.

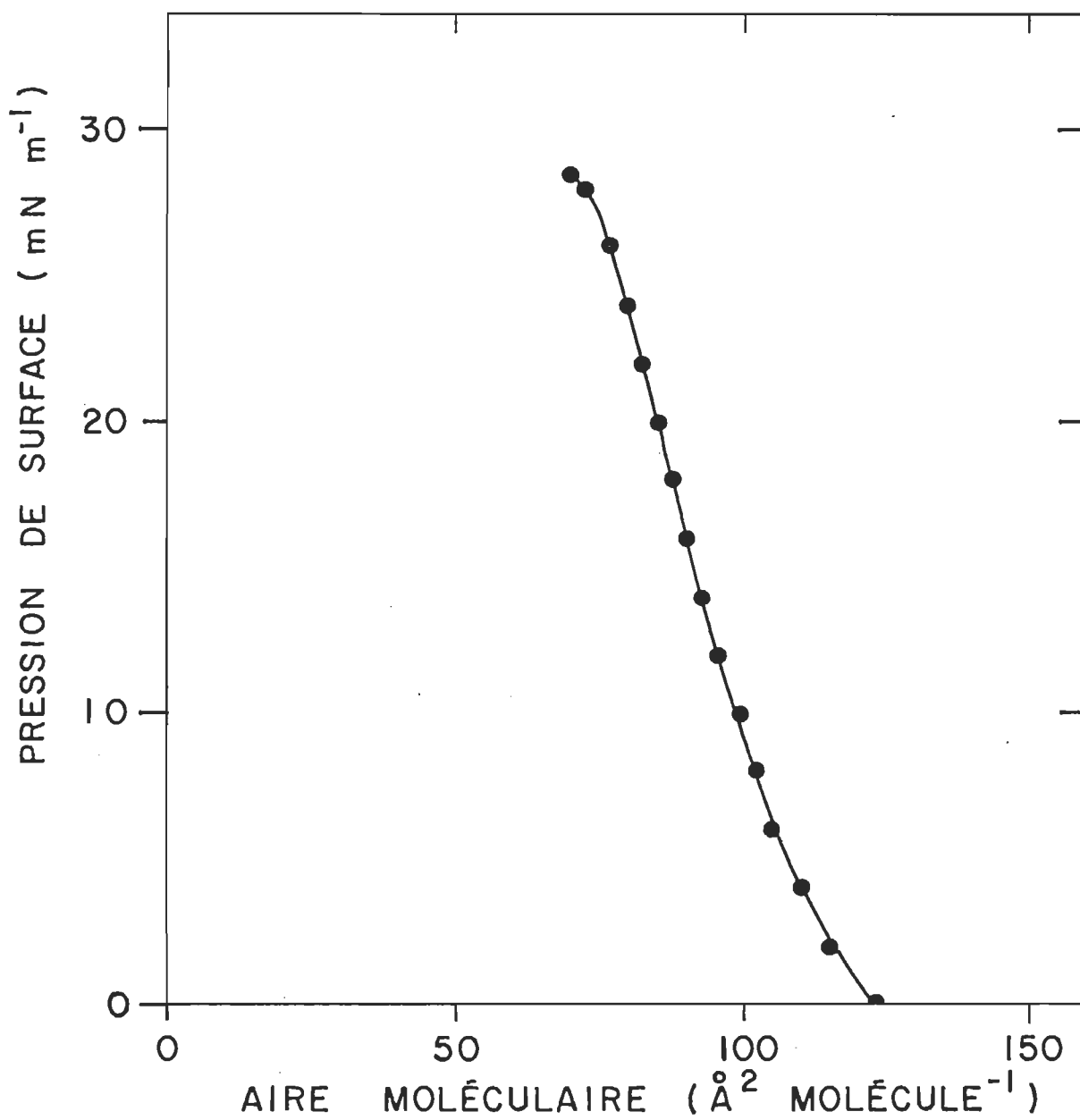


FIGURE 3. Isotherme de pression de surface de la chlorophylle a pure
(la sous-phase est du tampon phosphate 1,0 mM, pH \approx 8,5
 $T^0 = 20^{\circ}\text{C}$).

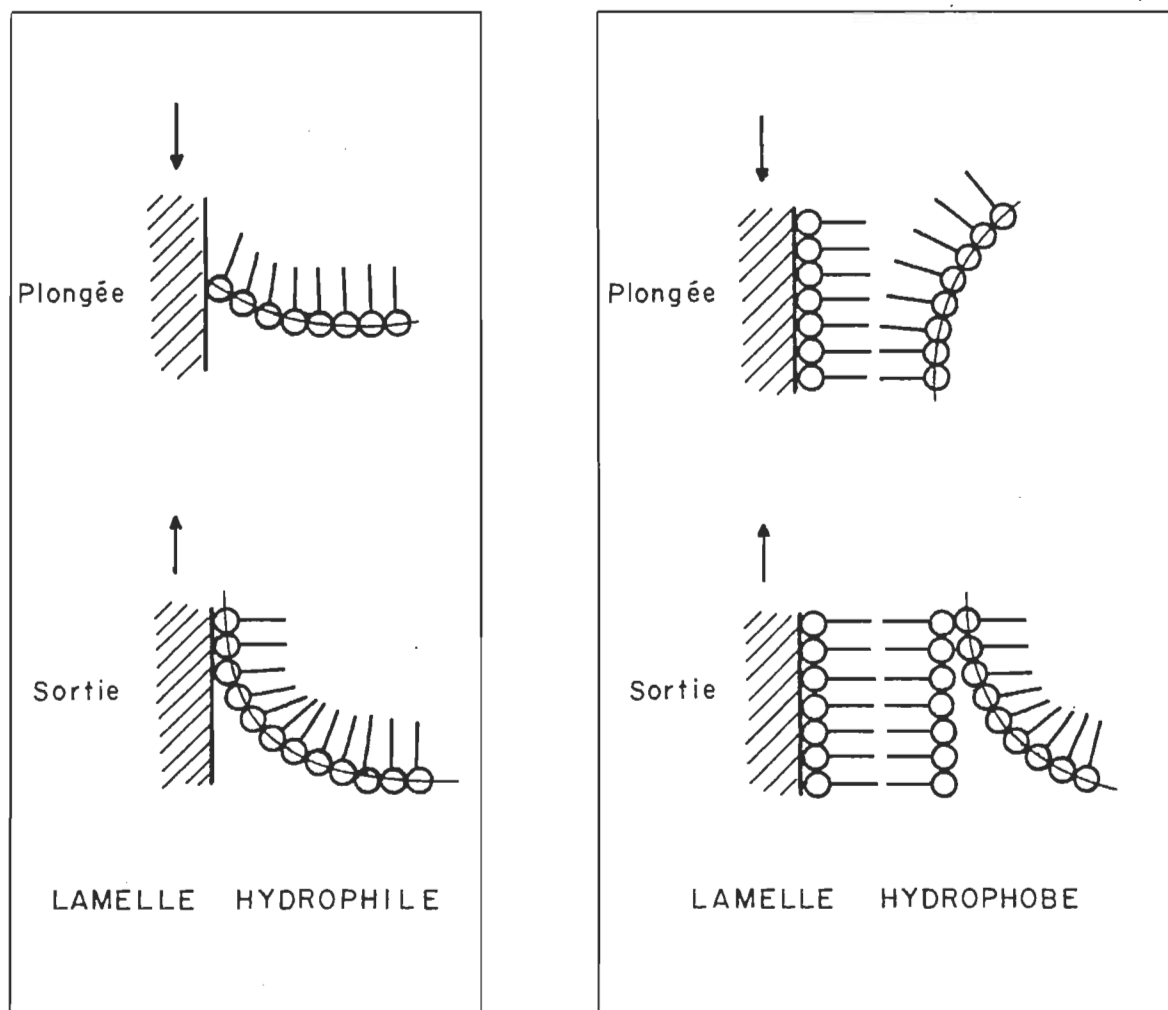


FIGURE 4. Transfert de monocouches de l'interface air/eau à la surface d'une lamelle (hydrophile et hydrophobe).

montre la compression des molécules à l'interface air/eau (où l'eau est appelée la sous-phase). La figure (3) est l'isotherme de pression de surface pour la chlorophylle a pure.

Le transfert d'une monocouche sur une lamelle hydrophile ne se produit pas durant la plongée de la lamelle dans la sous-phase mais seulement lorsqu'on la retire, ce qui implique la déposition d'une seule monocouche de chaque côté de la lamelle. Par contre, le transfert d'une monocouche sur une lamelle hydrophobe se produit lors de la plongée et de la sortie. Durant le transfert de monocouches, il est nécessaire de comprimer le film pour maintenir la pression de surface constante. La figure (4) montre les deux sortes de transfert.

Un moteur électrique ayant une vitesse de 1 révolution par 5 minutes permet d'avoir un mouvement uniforme des lamelles tout au long des dépositions.

b) Mesures de fluorescence

La figure (5) donne le schéma du spectrofluorimètre laser utilisé pour la détection de fluorescence de faible intensité (Leblanc et coll. 1974, (16)). La source excitatrice est un laser He-Ne, 5 mW, $\lambda = 632,8$ nm (Spectra Physics, modèle 120) auquel un agrandisseur de faisceau a été ajouté. L'échantillon est placé sur une plate-forme circulaire mobile située à l'intérieur d'une enceinte close (boîte noire).

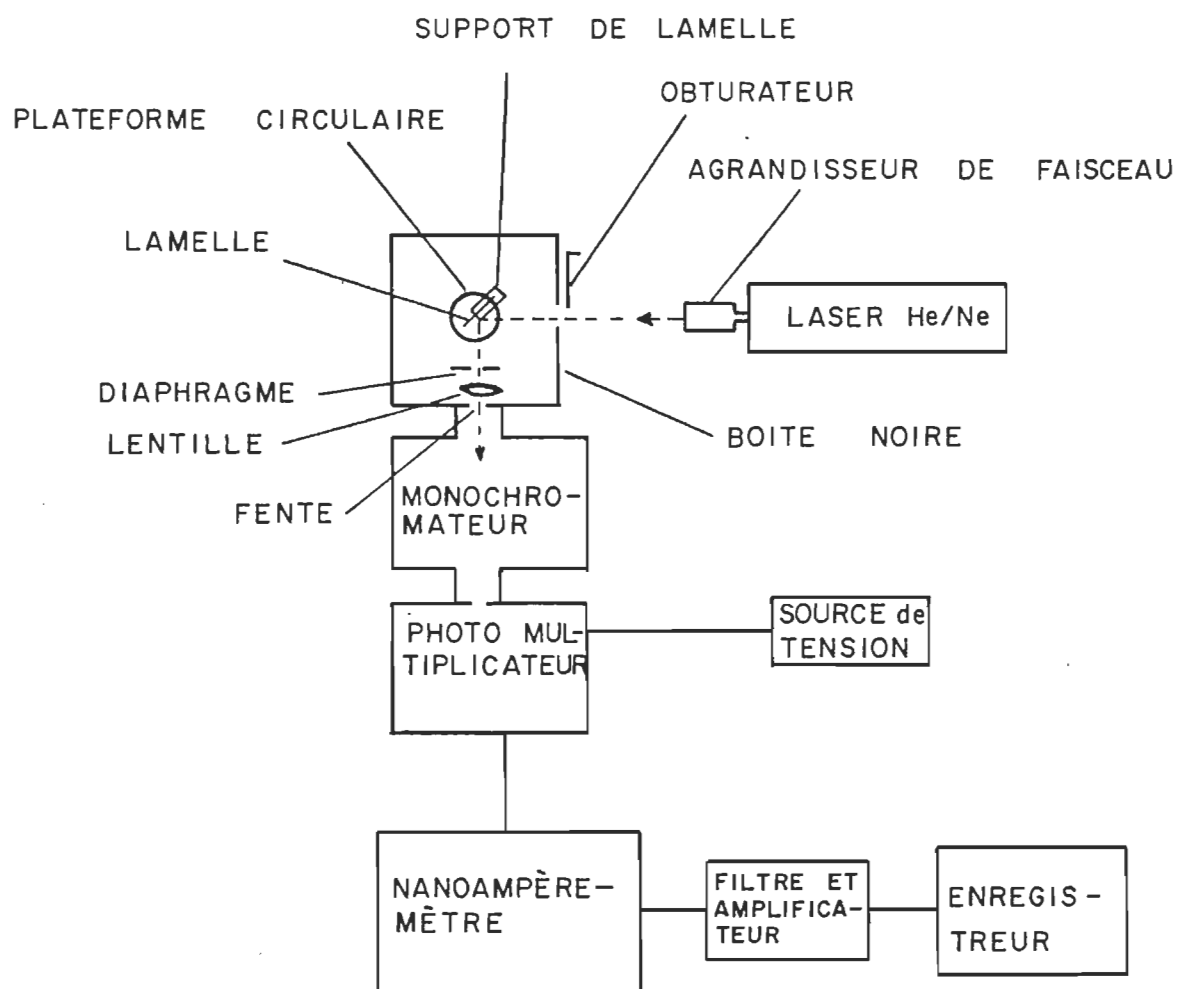


FIGURE 5. Spectrofluorimètre laser

Cet agencement permet de changer l'angle d'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau lumineux incident. De plus, le support de la lamelle peut se déplacer latéralement ce qui a pour but d'irradier successivement la monocouche en des endroits différents. La fluorescence de l'échantillon est concentrée par une lentille convergente et atteint le monochromateur à réseau (Jarrel Ash, modèle 82-410) qui se situe entre le compartiment de l'échantillon et le détecteur. Celui-ci est un photomultiplicateur (EMI, modèle 9558QB) alimenté par une source de tension stable (Velonex Nimpac, modèle 105).

Le signal produit par le photomultiplicateur est envoyé dans un nanoampèremètre (Gencom, modèle 911), filtré (Spectrum, filtre et amplificateur, modèle 1021A) et finalement enregistré (Pedersen Instruments, modèle 27MR).

c) Mesures de photoconduction

La figure (6) représente le système utilisé en photoconduction. La cellule photovoltaïque à analyser est disposée dans une cage de Faraday en acier inoxydable. La source lumineuse est une lampe quartz-halogène de 100 watts (Oriel corporation), alimentée par une source de tension stabilisée à courant alternatif (Oriel corporation, modèle 6329). Après avoir traversé un monochromateur à réseau (Jobin Yvon, SA Instruments, modèle H-20), la lumière est concentrée par une lentille convergente puis après réflexion sur un miroir à 45 degrés pénètre par une fenêtre de saphir dans la cage de Faraday.

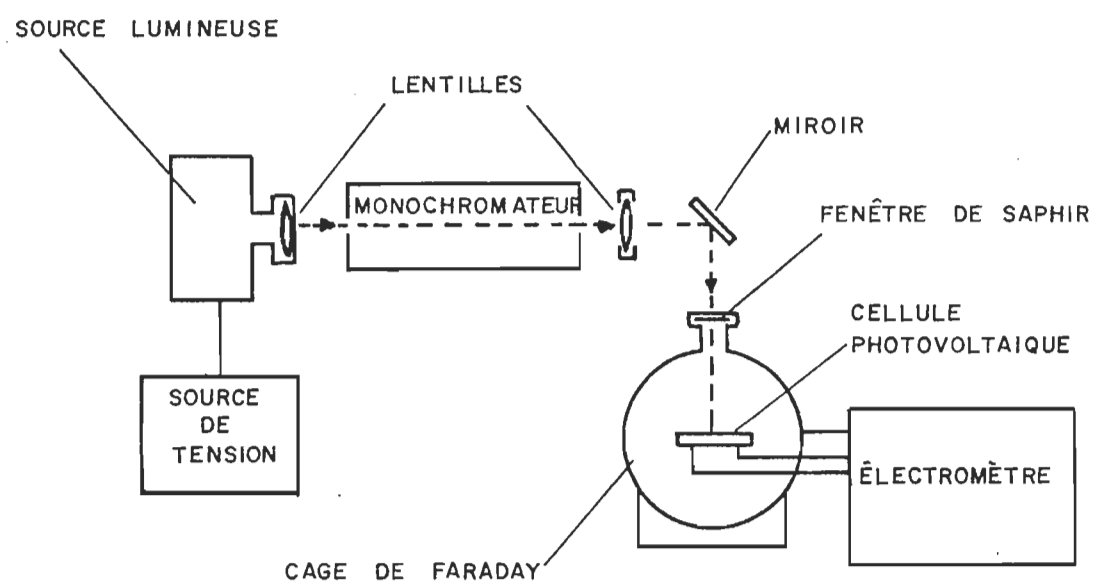


FIGURE 6. Système de mesure en photoconduction.

La puissance lumineuse sur la cellule est mesurée à toutes les longueurs d'ondes à l'aide d'un radio-mètre (United Detector Technology, modèle 21A) et un facteur de correction est calculé pour le spectre d'action*. La puissance lumineuse incidente sur la cellule peut varier de 2 à 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ à 436 nm et de 12 à 80 $\mu\text{W cm}^{-2}$ à 678 nm.

Ces puissances lumineuses doivent être ensuite corrigées pour la transparence de l'aluminium afin d'obtenir la puissance réelle sur le pigment*. Les courants et voltages sont mesurés avec un électromètre (Keithley instruments, modèle 616).

METHODES

a) Fluorescence**

La chlorophylle a (Chla) fut extraite d'épinards et purifiée par la méthode d'Iriyama et Yoshiura, 1979 (17), ainsi que d'Omata et Murata, 1980 (18). La N,N- distearoyle -1,4- diaminoanthraquinone (SAQ) a été synthétisée par la réaction d'acylation du 1,4-diaminoanthraquinone avec le chlorure de stearoyle (19). L'acide arachidique, la Vitamine K₁ (VK1), et la dipalmitoyle L-3 phosphatidylcholine (PCD) ont été utilisés tels quels. La Chla, l'acide arachidique et la VK1 furent dissous dans le benzène. Un mélange de benzène, chloroforme et méthanol avec un rapport volumique de 3:1:1 (respectivement) a servi pour solubiliser la dipalmitoyle L-3 phosphatidylcholine (PCD) et la N,N- distearoyle -1,4-diaminoanthraquinone (SAQ). Tous les solvants utilisés étaient de

* (voir annexe A-2, programme CALIBRATION)

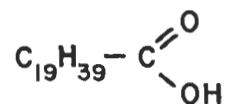
** (pour la liste des produits utilisés, voir pp. 25 et 26)

qualité spectrale et furent distillés avant l'usage. Les figures (7) et (8) montrent la structure des différentes molécules.

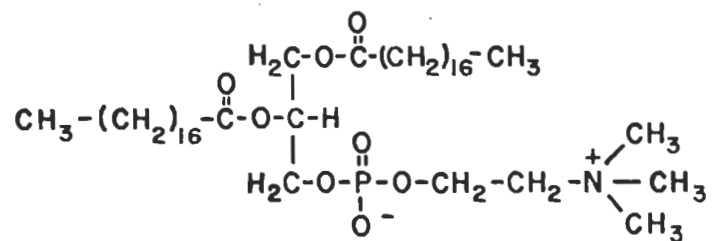
Les lamelles de quartz (25,0 x 75,0 x 1,0 mm) sur lesquelles les monocouches furent transférées étaient préalablement nettoyées en les laissant tremper durant une journée au moins dans une solution d'acide sulfochromique ("cleaning solution" de Fisher). Immédiatement avant l'usage, elles furent abondamment rincées avec de l'eau du robinet, puis trempées dans du NaOH \approx 0,1 N, rincées à nouveau à l'eau du robinet et finalement à l'eau déionisée et distillée. Les lamelles y furent ensuite soumises aux ultra-sons pendant 5 minutes (Bransonic 12). Le séchage se fait à l'aide d'un jet d'azote. Toutes ces opérations permettent l'obtention de lamelles rigoureusement hydrophiles.

Une extrémité de ces lamelles est plongée à 2,5 cm de profondeur dans le bain de monocouches à une vitesse de 1 cm min^{-1} , et est retirée à la même vitesse. Deux lamelles sont plongées à la fois et puisque chaque lamelle a deux faces, deux monocouches identiques mais indépendantes (une sur chaque face), sont transférées, pour les lamelles hydrophiles. Les pressions de surface auxquelles les dépositions furent effectuées sont données dans la section des résultats et discussion. La sous-phase utilisée est un tampon aqueux Tris-HCl (1,0 mM, pH \approx 8,5) auquel du CdCl_2 a été ajouté (0,1 mM).

ACIDE ARACHIDIQUE



L-3-DIPALMITOYLE PHOSPHATIDYLCHOLINE



Chlorophylle a

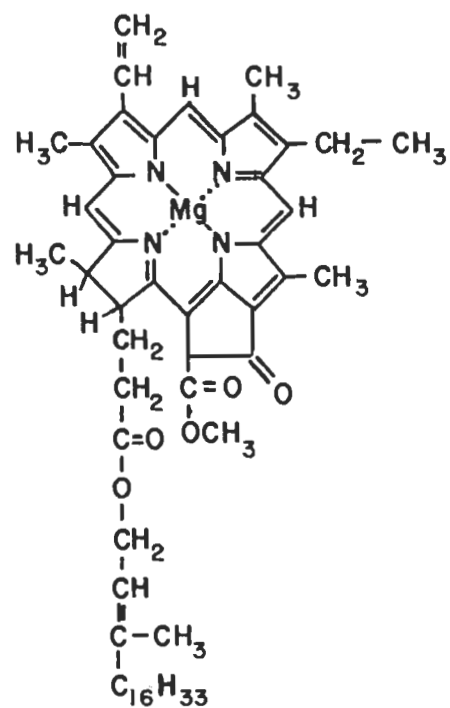


FIGURE 7. Structures moléculaires

Le transfert des monocouches s'est fait à température contrôlée ($18 - 20^{\circ}\text{C}$) et dans des conditions de poussières minimum dans l'endroit de travail. Les rapports de dépositions sont de $1,0 \pm 0,2^*$. Quand la Chla est impliquée dans les dépositions, une lumière verte (525 nm) est utilisée.

Les spectres de fluorescence sont pris de 650 à 850 nm et sont corrigés pour la diminution du signal pendant le temps de mesure. Les concentrations sont exprimées en molécules cm^{-2} , ce qui est habituel en monocouches. En supposant une épaisseur de ≈ 2 nm pour une monocouche on peut calculer la concentration équivalente en moles l^{-1} . La figure (9) montre un spectre de fluorescence tel qu'obtenu pour 1 monocouche de Chla pure.

b) Photoconduction

Les produits et solvants utilisés dans cette section sont les mêmes que pour la fluorescence à l'exception de la Chla et de la sous-phase aqueuse. La plus grande partie de la Chla utilisée dans les expériences de photoconduction provient de Sigma Chemicals. Celle-ci a été utilisée telle quelle, mais les résultats ont été vérifiés en comparant ces échantillons avec ceux préparés à l'aide de la Chla extraite au laboratoire. Les résultats en photoconduction sont identiques quelle que soit la provenance de la Chla.

* (voir annexe A-1, Rapport de déposition)

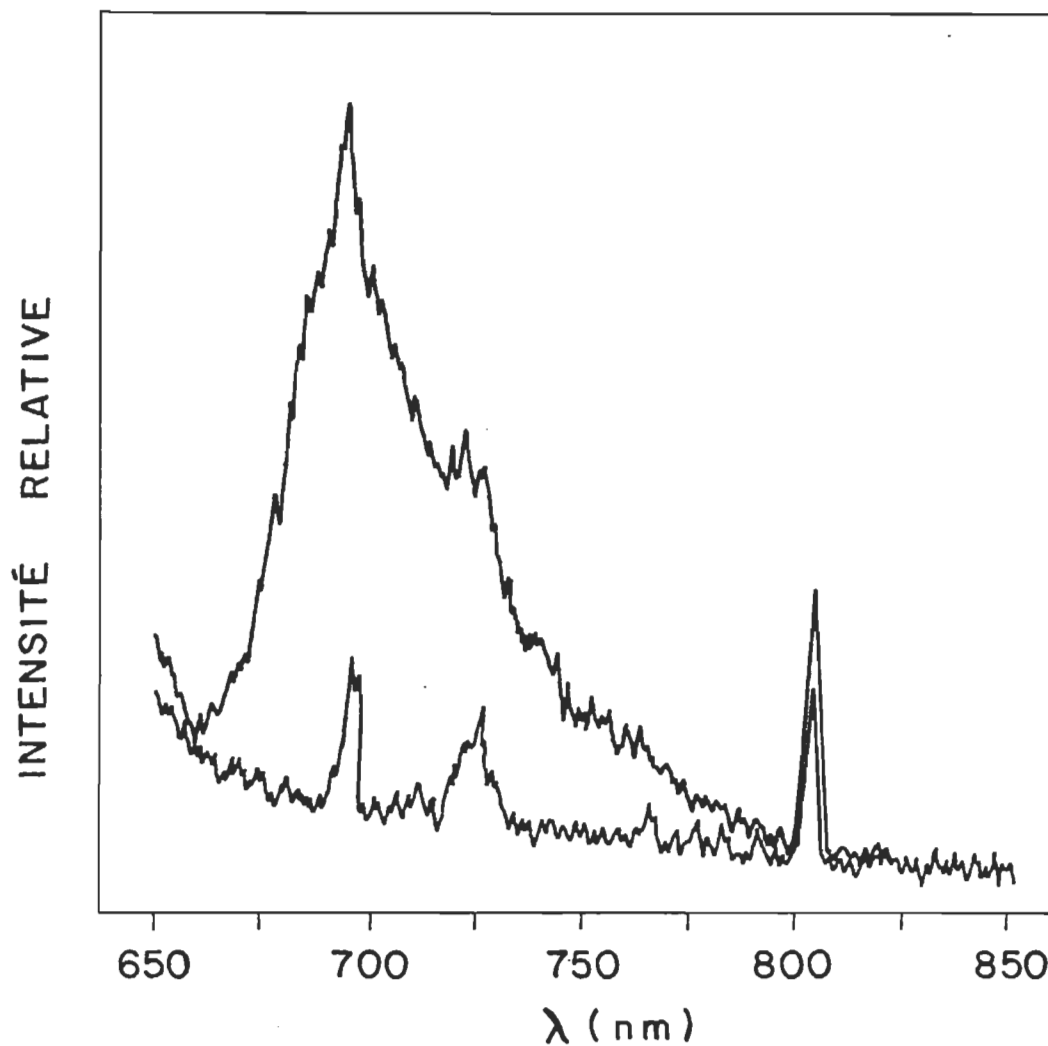


FIGURE 9. Spectre de fluorescence pour 1 monocouche de chlorophylle a sur lamelle de quartz avec ligne de base (lamelle de quartz seule).

N.B. Puisque ce sont des mesures d'intensité relative de fluorescence en fonction de λ , les spectres n'ont pas été corrigés pour les variations de détectivité du photomultiplicateur en fonction de λ .

Pour la déposition d'acide arachidique pur et les mélanges d'acide arachidique avec SAQ, une sous-phase aqueuse de CdCl_2 (0,1 mM) a été utilisée, tandis que pour la Chla pure et les mélanges de Chla avec SAQ, VKI et PCD on se sert d'un tampon phosphate aqueux (1,0 mM, $\text{pH} \approx 8,5$).

Les cellules photovoltaïques ont été construites sur des lamelles de verre (lamelles de microscopes, "Fisher brand", 25,0 x 75,0 x 1,0 mm). Le nettoyage de celles-ci est le même que pour les lamelles de quartz utilisées en fluorescence sauf que les lamelles de verre sont soigneusement frottées avec des essuie-tout "Kimwipes" avant de les laisser tremper dans la solution nettoyante sulfochromique. Après le nettoyage, les lamelles sont rigoureusement hydrophiles.

Sur une des extrémités de ces lamelles, une électrode d'aluminium semi-transparente est évaporée, sous-vide ($<10^{-6}$ Torr) dans un système à ultra-vide pour évaporation de métaux (Riber, modèle UNI5P). Lorsque l'aluminium entre en contact avec l'air et la vapeur d'eau atmosphérique, une couche d' Al_2O_3 de quelques angstroms d'épaisseur ainsi que de l'hydroxyde d'aluminium se forment à sa surface. Ceci fut démontré par spectroscopie par effet tunnel inélastique (Simonsen et Coleman, 1973 (20)). L'électrode d'aluminium (ainsi qu'une partie du verre de la lamelle) est ensuite recouverte avec une monocouche d'arachidate de cadmium et la transparence (de 20 à 30%) de l'électrode maintenant rendue hydrophobe

est mesurée à l'aide d'un radio-mètre (United Detector Technology, modèle 21A). On dépose ensuite le nombre voulu de couches de pigment par-dessus la couche d'arachidate de Cd. La cellule est complétée par l'évaporation sous-vide (par-dessus l'assemblage de multicouches) d'une électrode d'argent collectrice ($0,5 \text{ cm}^2$) et d'une électrode de garde (transparence de 20 à 25%).

Les contacts avec les métaux évaporés sont faits en y collant avec de la résine epoxy des petits morceaux de cuivre ($0,25 \text{ cm}^2$), sur lesquels sont soudés des fils conducteurs isolés. Le contact électrique entre le cuivre et le métal évaporé est établi à l'aide d'une peinture à l'argent conductrice (G.C.E.Electronics). Toutes les mesures de photoconduction ont été effectuées à l'air ambiant et à des températures comprises entre 21 et 24°C . L'épaisseur des assemblages de multicouches a été mesurée avec un interféromètre (Varian, modèle 980-4020). La figure (10) représente une vue éclatée d'une cellule photovoltaïque ainsi qu'une cellule disposée dans le système de mesure.

Les spectres d'action sont pris de 400 à 790 nm. Ils sont corrigés pour un flux de photons constant et normalisés au maximum dans le rouge. La figure (11) montre le spectre d'action et d'absorption d'un assemblage de 44 monocouches de Chla pure et le spectre d'action d'un assemblage de 44 monocouches du mélange Chla et SAQ avec un rapport moléculaire de 1 à 0,3 respectivement.

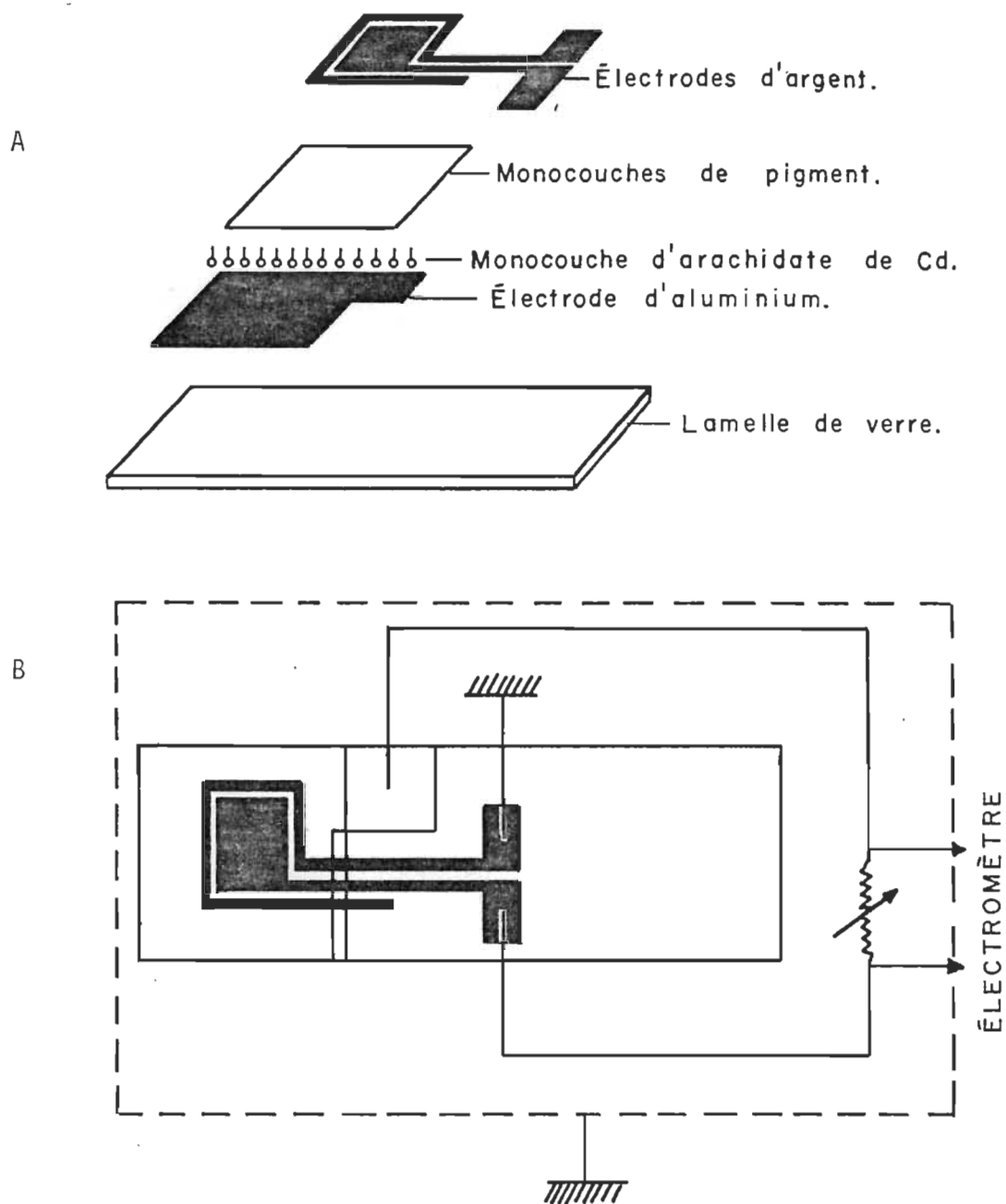


FIGURE 10. (A), vue éclatée d'une cellule; (B), cellule dans le système de mesure.

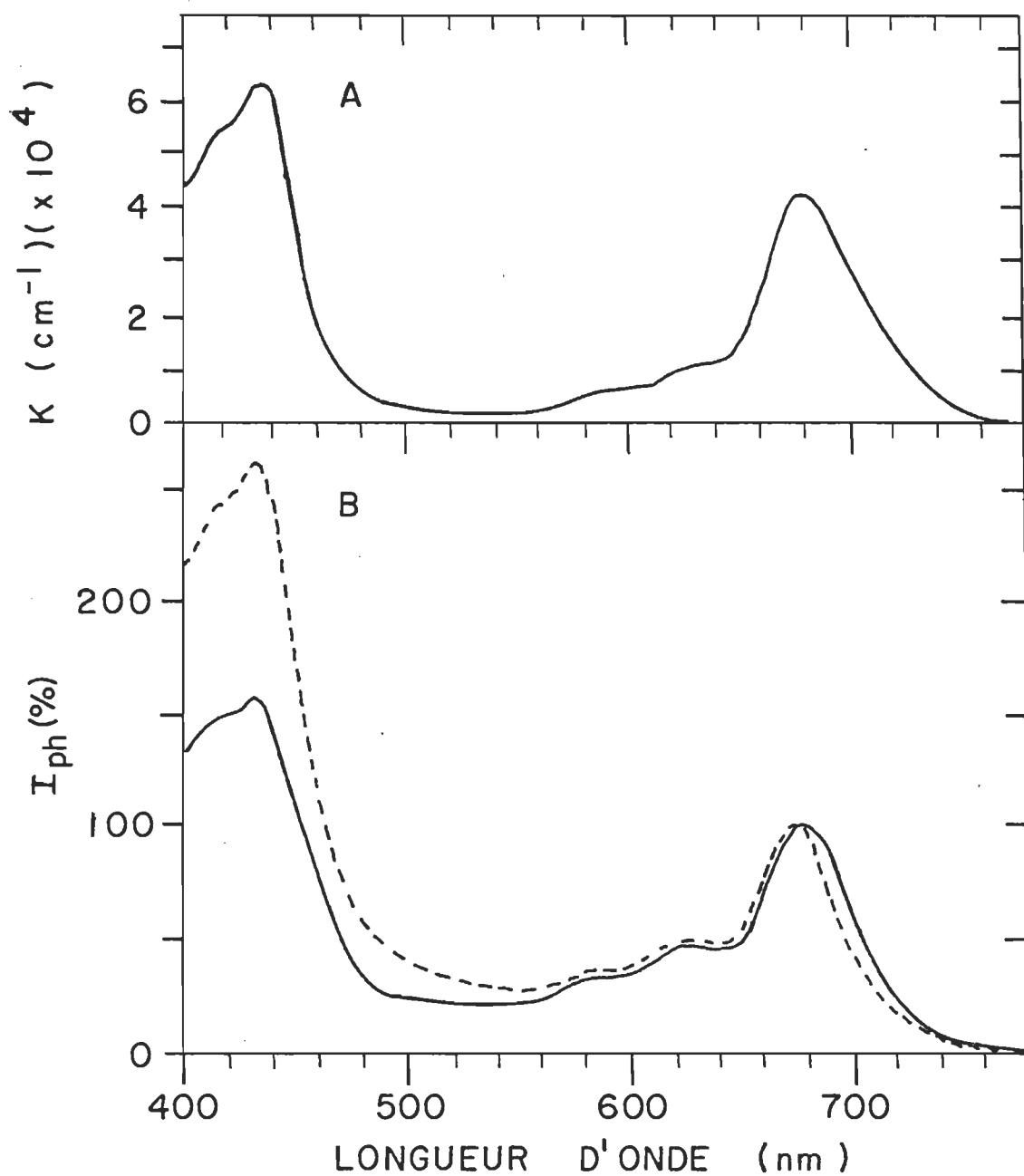


FIGURE 11. (A), spectre d'absorption d'un assemblage de 44 monocouches de Chl a pure; (B), spectre d'action d'un assemblage de 44 monocouches de Chl a pure (trait plein) et de la Chl a avec SAQ dans un rapport moléculaire de 1 à 0,3 (traits pointillés). K correspond au coefficient d'absorption linéaire de la Chl a et I_{ph} est le photocourant.

c) Produits utilisés

<u>PRODUIT</u>	<u>PROVENANCE</u>	<u>QUALITE</u>
Acide arachidique	Appl. Sci. Lab. Inc.	Haute pureté, 99.4%
Acide sulfochromique (cleaning solution)	Fisher	49.±0.25% (W/W)
Aluminium	ICN. K and K Laboratories Inc.	99.999 %
Argent	Alfa Division, Ventron Corp.	99.9 %
Benzène	J.T. Baker Chemical Co.	spectrale, 99.8 %
Chloroforme	J.T. Baker Chemical Co.	spectrale, 99.5 %
Chlorophylle a	- extraction (épinards)	analytique
	- Sigma	sans chlorophylle b
Chlorure de cadmium	J.T. Baker Chemical Co.	99.2 %
Chlorure de stearoyle	Eastman Kodak Co.	pratique
1-4 diaminoanthraquinone	Aldrich Chemical Co.	97. %
Ether diéthylique (Aristar)	BDH Chemicals	99.7 %
Dipalmitoyle L-3 Phosphatidylcholine	Serdary Research Lab.	99. %
Eau	Système de purification Mega-Pure (Corning)	déionisée et distil- lée
Hydroxyde de sodium	J.T. Baker Chemical Co.	-
Méthanol	J.T. Baker Chemical Co.	spectrale, 99.9%
N,N-distearoyle-1,4- diaminoanthraquinone	Synthèse	analytique (P.F. 122-123°C)
Phosphate de sodium (Monobasique)	J.T. Baker Chemical Co.	99.8 %

<u>PRODUIT</u>	<u>PROVENANCE</u>	<u>QUALITE</u>
Phosphate de sodium (Dibasique)	J.T. Baker Chemical Co.	99.1 %
Tampon trizma base	Sigma Chemical Co.	99. + mol/l
Tampon trizma HCl	Sigma Chemical Co.	99. + mol/l
Vitamine K ₁	Sigma Chemical Co.	99. %

RESULTATS ET DISCUSSION

a) Fluorescence

Phosphate de sodium J. T. Baker Chemical Co 99.1

Pour savoir si un transfert d'électron est possible entre la Chla et la quinone quand chaque pigment est dans une couche différente, il faut d'abord examiner leur comportement lorsqu'ils sont dans la même couche. A cause de l'extinction de concentration (la self-extinction), la fluorescence de la Chla pure en monocouche est faible (Watson et Livingston, 1950 (21); Tweet et coll., 1964 (22) (23); Costa et coll., 1972 (24)) et sa dilution entraîne l'augmentation du signal.

Le transfert d'électron, détecté par l'extinction de fluorescence de la Chla doit être comparé à la fluorescence de la Chla seule à la même dilution. Il est donc important de déterminer d'abord la variation de fluorescence de la Chla avec la dilution.

Self-extinction de la Chla dans une monocouche

On obtient une monocouche stable à l'interface air/eau lorsque la Chla est diluée avec la dipalmitoyle L-3- phosphatidylcholine (PCD). La pression de surface nécessaire à l'écrasement du film est inférieure à celle de PCD pure (58 mN m^{-1}) ce qui est la caractéristique d'un film homogène. La PCD seule a été transférée sur le quartz à 30 mN m^{-1} et la même pression de surface a servi pour les mélanges ayant des rapports moléculaires allant jusqu'à 10 PCD pour 1 Chla. Pour les mélanges plus riches en Chla, le transfert est réalisé à des pressions de surface variant entre 30 mN m^{-1} et $19,5 \text{ mN m}^{-1}$ qui est celle utilisée pour la Chla pure.

La Chla diluée en monocouche a un maximum de fluorescence à 672 nm. Lorsque la proportion de Chla augmente, ce maximum se déplace vers le rouge pour atteindre 690 nm pour la monocouche de Chla pure.

La valeur de l'intensité de fluorescence obtenue au maximum divisée par le nombre de molécules de Chla par cm^2 (concentration de Chla) donne $\phi(\text{Chla})$. Dans la région de dilution infinie où l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration on obtient de la même manière $\phi(\text{Chla})_\infty$.

La figure (12) montre $\phi(\text{Chla})/\phi(\text{Chla})_\infty$ en fonction de la concentration de Chla. Chaque point expérimental représente une moyenne de 4 à 28 mesures. Le graphique indique aussi les valeurs minimum et maximum obtenues à chaque concentration. La courbe a été calculée en utilisant la relation empirique développée par Watson et Livingston, 1950 (21):

$$\frac{\phi(\text{Chla})}{\phi(\text{Chla})_\infty} = \frac{1}{1 + (C/C_{1/2})^2}$$

où C est la concentration de Chla et $C_{1/2}$ est la concentration critique de Chla à laquelle le rendement de fluorescence est diminué de 50%.

Dans notre cas, $C_{1/2} = 7 \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} ce qui se compare bien à $4,3 \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} obtenu par Costa et coll.,

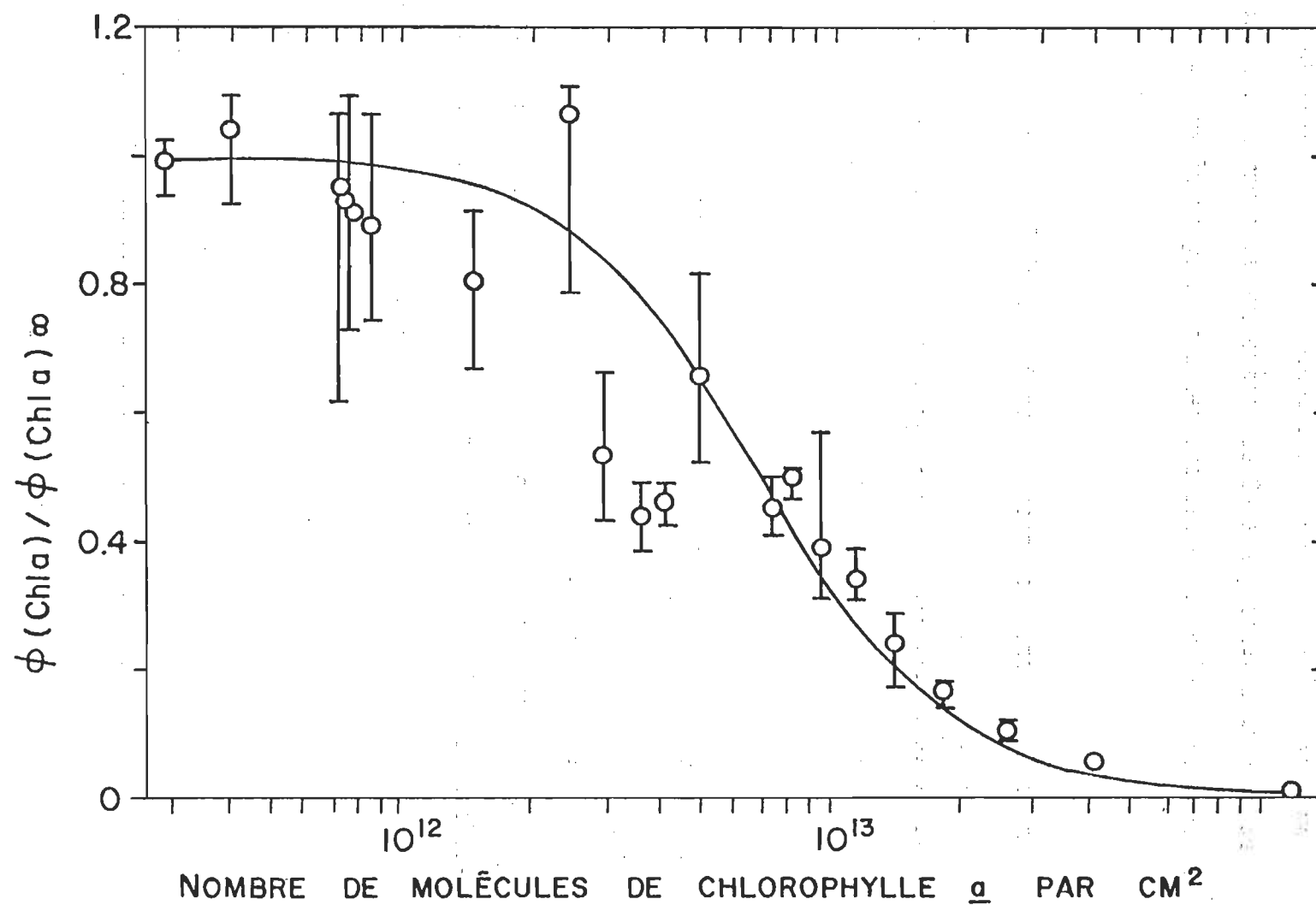


FIGURE 12. Self-extinction de fluorescence de la Chl *a* dans une monocouche diluée avec la PCD, sur lamelles de quartz hydrophiles.

1972 (24). Cela implique une séparation Chla-Chla moyenne à demi-extinction de:

$$R_{\frac{1}{2}} = (1/\pi C_{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} = 2,13 \text{ nm}$$

Transfert d'électron de la Chla à la quinone dans une monocouche.

Les figures (13) et (14) représentent l'extinction de fluorescence de la Chla par la SAQ à différentes concentrations dans la même monocouche. Si la monocouche ne contient que la Chla et la SAQ (points noirs) la fluorescence disparaît dès que la concentration de quinone atteint 3×10^{13} molécules cm^{-2} . Par contre si la Chla et la SAQ sont diluées avec la PCD, il reste toujours 10% de la fluorescence totale, même à des concentrations de quinones dépassant 10^{14} molécules cm^{-2} .

On obtient le même comportement pour différentes dilutions avec la PCD.

La courbe en trait plein a été calculée avec la relation (Costa et coll., 1972 (24)):

$$\frac{\phi(\text{Chla} + \text{Q})}{\phi(\text{Chla})} = \frac{1}{1 + (\text{Q}/\text{Q}_{\frac{1}{2}})}$$

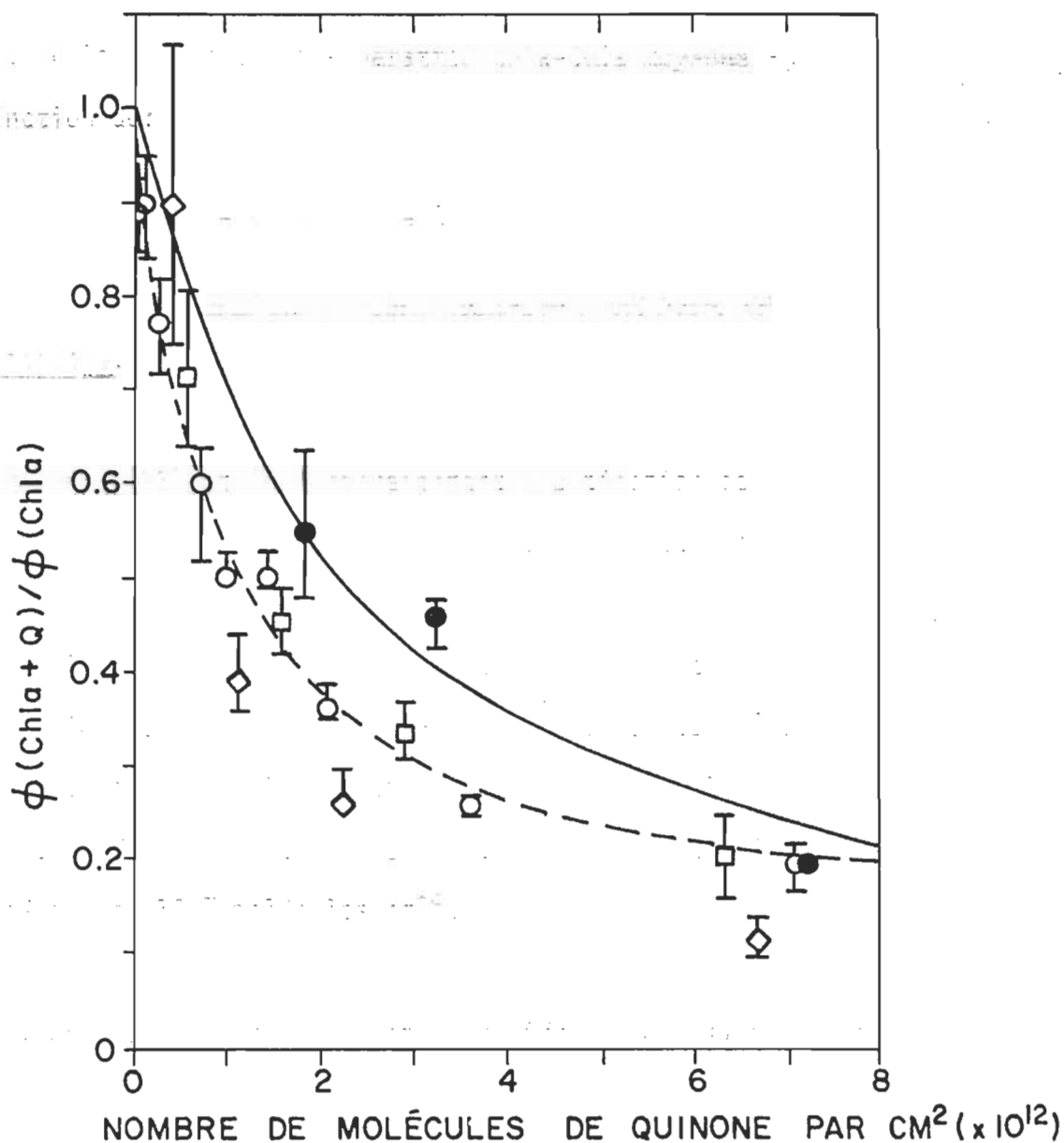


FIGURE 13. Extinction relative ($\phi(\text{Chla} + \text{Q})/\phi(\text{Chla})$), de la Chla par la SAQ dans une monocouche sur lamelles de quartz hydrophiles en fonction de la concentration de quinone. Chla + SAQ diluée avec PCD; \square (8 PCD/1 Chla/x SAQ); \circ (23 PCD/1 Chla/x SAQ); \diamond (45 PCD/1 Chla/x SAQ) en rapport moléculaire. \bullet Chla + x SAQ
 $(---)$ Courbe calculée pour Chla + SAQ diluée avec PCD
 $(—)$ Courbe calculée pour Chla + SAQ

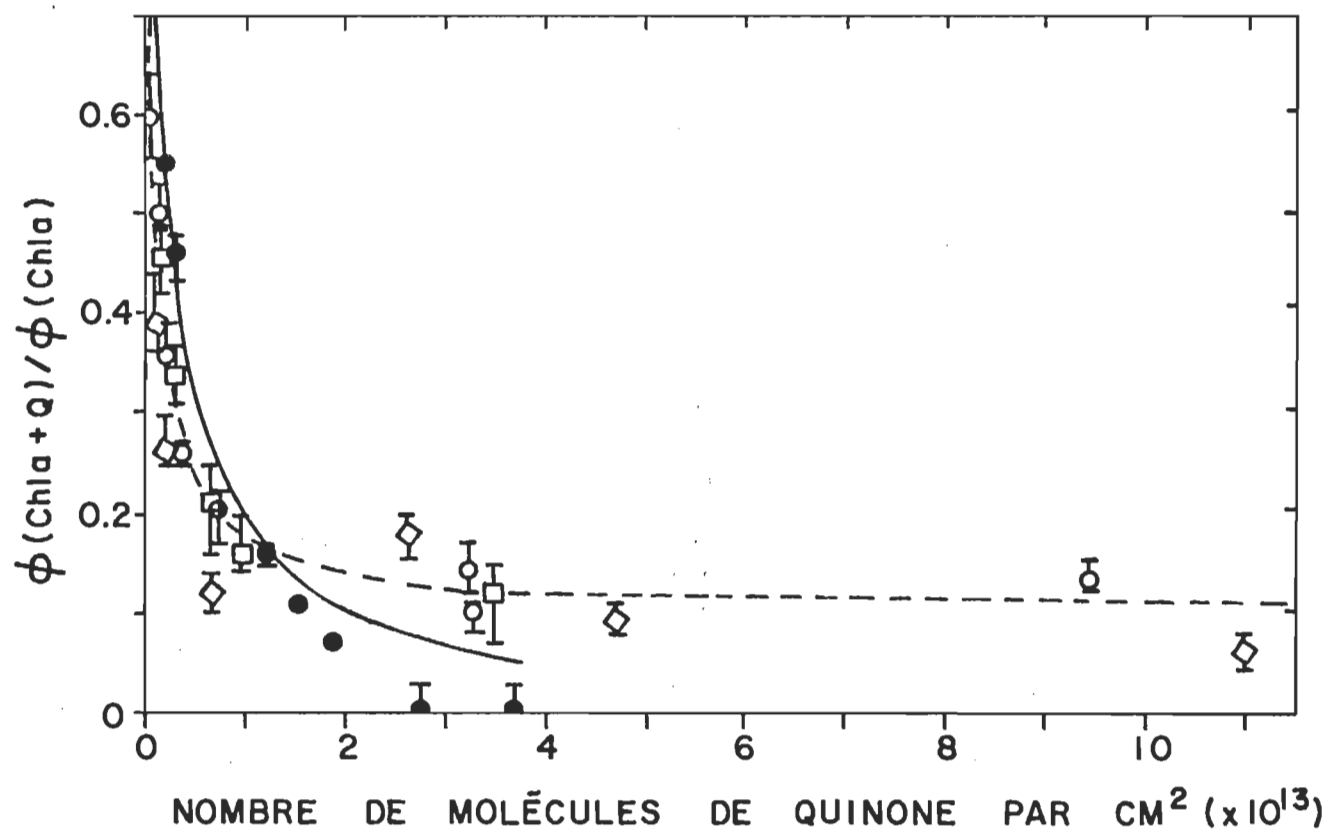


FIGURE 14. Extinction relative ($\phi(\text{Chla} + \text{Q})/\phi(\text{Chla})$) de la Chla par la SAQ dans une monocouche, sur lamelles de quartz hydrophiles, pour les grandes concentrations en quinone. Les symboles ont la même signification que ceux de la figure 13.

$Q_{\frac{1}{2}} = 2,2 \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} est la concentration de quinone nécessaire pour réduire la fluorescence de 50%. La courbe en trait pointillé a été calculée avec une relation semblable mais où cette fois on tient compte du 10% de fluorescence qui reste.

$$\frac{\phi(\text{Chla} + Q)}{\phi(\text{Chla})} = 0,1 + \frac{0,9}{(1 + Q/Q'_{\frac{1}{2}})}$$

$Q'_{\frac{1}{2}} = 0,9 \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} est la concentration de quinone qui réduit la fluorescence de 50%.

La courbe coïncide bien avec les points pour toutes les concentrations de SAQ.

La formation d'un complexe permanent à l'état fondamental entre la Chla et la SAQ pourrait être la cause du transfert d'électron entre la Chla excitée et la quinone.

Gaines et coll., 1965 (25), qui ont fait l'analyse du comportement de la Chla et de la Vitamine K₁ (VK1) en monocouche, n'ont trouvé qu'une faible énergie d'interaction entre ces molécules à l'état fondamental. Hirsch et Brody, 1980 (26) ont récemment analysé des monocouches de Chla comprenant de la VK1. Ils ont pris des spectres de différences entre des mélanges de Chla + quinone et de Chla pure, premièrement quand la monocouche est irradiée

pendant la prise du spectre avec une lampe au mercure à basse pression de 100 W, non-filtrée, et ensuite en l'absence d'irradiation externe.

Ils ont observé une photoréaction significative entre la Chla et la VK1 et une diminution des espèces de Chla absorbant à 692 et 738 nm dans le spectre de différence sans irradiation externe. Par contre les mêmes expériences faites avec l' α -tocophénilquinone ne donnent aucun signe de photoréaction mais montrent des changements semblables dans le spectre de différence sans irradiation.

Il semble donc que l'interaction Chla-quinone à l'état fondamentale ne soit pas très importante même si certains dérivés de la naphthoquinone forment en solution des complexes de transfert de charge avec la phthalocyanine de manganèse, une molécule analogue à la Chla (Loufty et Sharp, 1978 (27)). La présence du Mn^{2+} , un métal de transition, au lieu du Mg^{2+} est peut-être responsable de cette grande différence d'interaction. Beddard et coll., 1975 (11), ont fait l'étude du système Chla-quinone dans la lécithine, où la diffusion était complètement inhibée durant le temps de vie des états excités. Ils n'ont obtenu aucune indication spectrale qui démontrerait la formation de complexes même pour les plus hautes concentrations utilisées.

D'ailleurs il est difficile d'expliquer nos résultats de fluorescence en supposant la formation d'un complexe permanent entre la Chla et la SAQ. Comme on peut voir sur les figures (13) et (14), l'extinction de fluorescence demeure pratiquement identique pour trois différentes dilutions avec la PCD.

Prenons par exemple une concentration en SAQ de $1,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} . A cette concentration, la monocouche la plus concentrée en Chla a $2,6 \times 10^{13}$ molécules de Chla cm^{-2} (ce qui correspond à une distance Chla-Chla moyenne de 2,0 nm) et la moins concentrée a $5,6 \times 10^{12}$ Chla cm^{-2} (ce qui correspond à une distance Chla-Chla moyenne de 4,2 nm). Si la formation de complexe était importante, on s'attendrait à trouver presque toutes les molécules de SAQ impliquées dans ces complexes, ce qui maintiendrait le nombre de complexes pratiquement constant, même si la concentration de Chla était changée.

Maintenant, en tenant compte du transfert d'énergie entre les molécules de Chla, chaque complexe aurait la possibilité de produire l'extinction de fluorescence d'un certain nombre de molécules de Chla qui entourent ce complexe. Ce transfert d'énergie varie avec l'interdistance à la sixième puissance séparant les molécules concernées. En allant de la plus petite concentration en Chla à la plus élevée, on augmenterait par un facteur de 4,6 le nombre de molécules de Chla qui se désactiveraient en fluorescence, mais en

même temps, dû au transfert d'énergie, on diminuerait leur probabilité de fluorescence par un facteur de 85. Si l'hypothèse de formation de complexe Chla-SAQ était vraie, on trouverait donc une plus grande extinction de fluorescence dans la monocouche ayant la concentration en Chla la plus élevée. Ceci n'est pas vérifié expérimentalement.

Un autre facteur qui entre en contradiction avec la formation d'un complexe permanent est le 10% résiduel de fluorescence.

S'il y avait formation de complexe, il serait difficile de comprendre pourquoi celui-ci se produirait avec deux configurations différentes, l'une qui permettrait le transfert d'électron et l'autre non.

Il apparaît donc plus plausible de considérer que le transfert d'électron entre la Chla excitée et la quinone se produit lors de la collision des deux molécules se rencontrant sous un angle favorable, (le transfert d'électron nécessite un recouvrement des orbitales pour les molécules impliquées). Le 10% résiduel de fluorescence serait le pourcentage de collisions non-favorables.

On pourrait attribuer ce 10% résiduel de fluorescence à des agrégats de Chla non dissous par la PCD, mais l'intensité de fluorescence d'une monocouche de Chla pure est 4,2 fois plus faible

que lorsque la Chla est diluée dans un mélange 23 PCD pour 1 Chla. Si le 10% résiduel de fluorescence était dû aux agrégats de Chla, cela impliquerait que 42% de la Chla dans le mélange 23 PCD/1 Chla serait agrégé. La courbe de pression de surface du mélange rend ceci injustifiable.

La figure (15) montre les courbes de Stern-Volmer pour la Chla + SAQ (trait plein) et la Chla + SAQ diluée avec la PCD (trait pointillé). Dans ce dernier cas, on a soustrait au préalable le 10% résiduel de fluorescence. Les pentes $k\tau$ sont:

$$4,96 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ (trait plein)}$$

$$1,43 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ (trait pointillé)}$$

k est la constante de vitesse pour le transfert d'électron et τ est le temps de vie de fluorescence de la Chla en monocouche. Ce temps de vie n'est pas connu, mais un temps de vie de fluorescence de 6,3 ns a été mesuré en solution par Buttler et Norris, 1963 (28) pour l'état singlet de plus faible énergie de la Chla, et une valeur de $\approx 5,5$ ns a été obtenue par Wong et coll., 1978 (29) pour une solution solide de Chla dans le polystyrène. En prenant une valeur moyenne de 6 ns, on obtient $k = 2,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $8,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les systèmes Chla + SAQ dilués avec la PCD et pour la Chla + SAQ seule, respectivement. Ces valeurs sont semblables à la valeur de $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenue par Gaines et coll., 1965 (25) pour la Chla + vitamine K₁ en monocouche diluée.

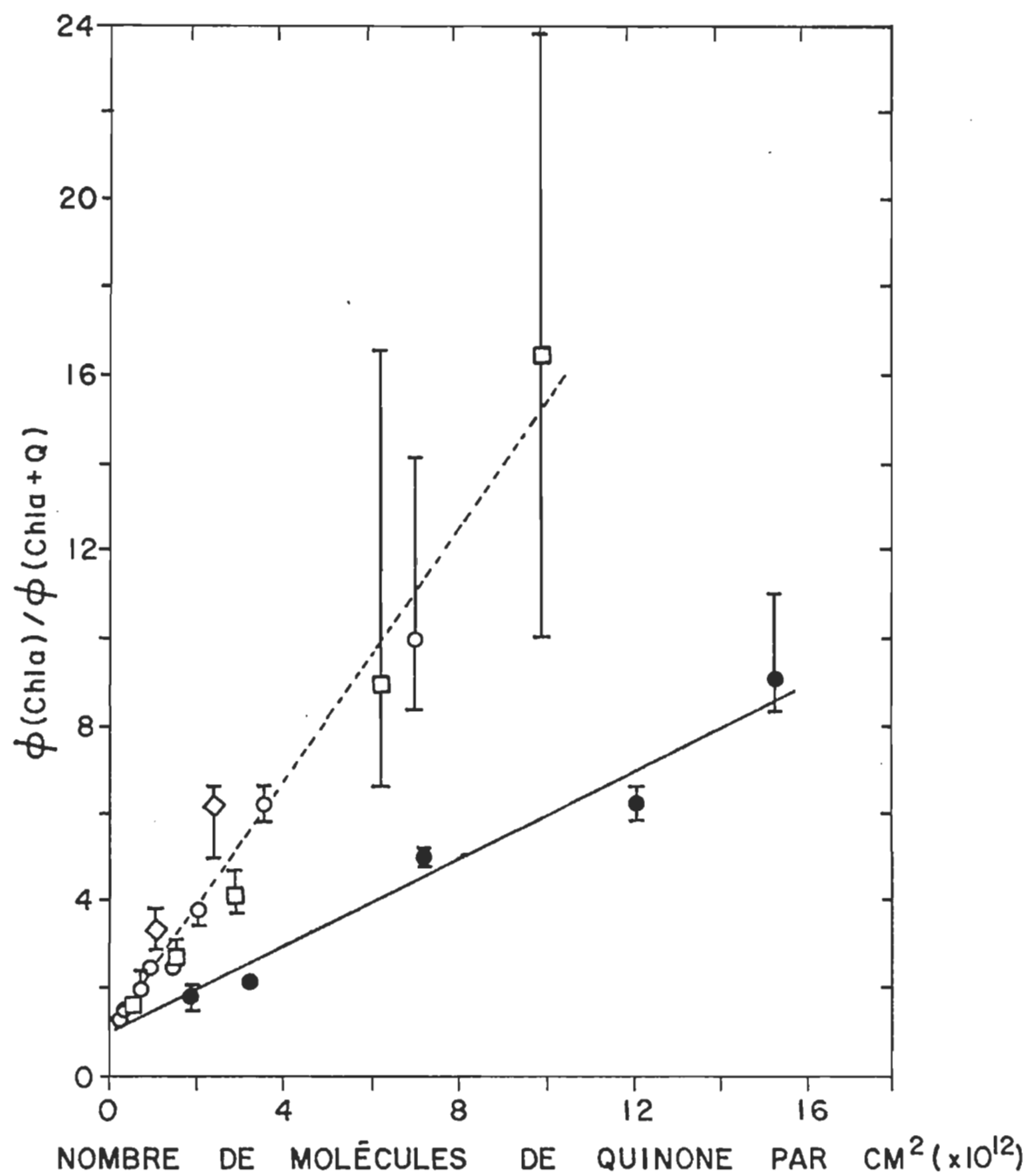


FIGURE 15. Courbe de Stern - Volmer pour l'extinction de fluorescence de la Chla par la SAQ dans une monocouche, sur lamelle de quartz hydrophile. Les symboles ont la même signification que ceux de la figure 13.

En solution dans l'éthanol, l'extinction de fluorescence de la Chla par la duroquinone est caractérisée par une constante de vitesse de $9,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($7,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Kelly et Porter, 1970 (30)), ce qui implique que la réaction est contrôlée par diffusion. Il est possible de calculer approximativement ce que serait la constante de vitesse pour une réaction contrôlée par la diffusion dans une monocouche.

Des coefficients (D) d'environ $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Sackmann, 1978 (31)) sont mesurés pour la diffusion latérale des phospholipides dans une bicouche fluide.

L'expression pour la constante de vitesse d'une réaction contrôlée par la diffusion est, à trois dimensions:

$$k'_d (\text{m}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \frac{8 k T}{3 \eta}$$

où k est $1,38 \times 10^{-23} \text{ J molécule}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et T est la température absolue. La viscosité (η) est reliée à la constante de diffusion par:

$$\eta (\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \frac{k T}{6 \pi r D}$$

r est le rayon de la sphère qui diffuse. En supposant $r \approx 1 \text{ nm}$, on obtient une valeur de $\eta \approx 2,2 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et de $k'_d \approx 5 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En divisant ensuite par l'épaisseur de la monocouche ($\approx 2 \text{ nm}$; la monocouche du sel de cadmium de l'acide palmitique a une épaisseur de $2,36 \text{ nm}$; Polymeropoulos, 1977 (32)),

une valeur de $k_d \approx 2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ est obtenue à deux dimensions. Cette valeur est 24 fois plus petite que celle obtenue par Gaines et coll., 1965 (25) et 95 fois plus petite que celle que nous avons obtenue pour la Chla diluée.

Toutefois, en considérant toutes les approximations faites, les résultats supportent raisonnablement bien la conclusion que l'extinction de fluorescence de la Chla par la quinone en monocouche est contrôlée par la diffusion.

Est-ce que l'extinction de fluorescence implique vraiment un transfert d'électron? Ce n'est certainement pas un transfert d'énergie parce que la SAQ dans le chloroforme a son maximum d'absorption à 485 nm et n'absorbe pas au-delà de 580 nm. Huppert et coll., 1976 (33) ont étudié par la spectroscopie dans le domaine de la picoseconde le mécanisme qui intervient dans l'extinction de l'état singlet de plus basse énergie de la Chla en solution dans l'éthanol. Ils ont conclu que si un transfert d'électron était impliqué, la paire d'ions $\text{Chla}^{\cdot+} - \text{Q}^{\cdot-}$ disparaîtrait en recombinaison avec une constante de vitesse plus grande que 10^{11} s^{-1} .

Pour la photoréduction des quinones par la Chla, il a été démontré que des radicaux anions et cations se forment seulement à partir de l'état triplet de la Chla (Tollin, 1976 (34)). Récemment, Tollin et coll., 1979 (35), se servant d'éclairs de 10 ns ont réussi à confirmer que l'état triplet de la Chla est le précurseur de radical semiquinone détecté par résonance para-

magnétique électronique. Ce transfert d'électron de l'état triplet de la Chla aux quinones a aussi été observé dans des milieux condensés tels que des films d'acétate de cellulose (Cheddar et coll., 1980 (36)) et dans des liposomes (Hurley et coll., 1980 (37)).

Il est certain qu'un transfert d'électron est impliqué dans le processus primaire de la photosynthèse, mais ce transfert, *in vivo*, entre le centre réactionnel et la quinone se fait en passant par une molécule intermédiaire. La bactériophéophytine est utilisée entre le dimère de bactériochlorophylle et le complexe fer-ubiquinone (Avouris et Rentzepis, 1978 (38)), et on a proposé la phéophytine comme intermédiaire entre le P680 et la plastoquinone dans le chloroplaste (Davis et coll., 1979 (39)).

Chla et SAQ en multicouches

La figure (16) montre l'importance de l'extinction de fluorescence quand la Chla et la quinone sont dans des couches différentes dans lesquelles les chromophores sont séparés par un nombre N de chaînes grasses. L'empilement des monocouches sur le quartz hydrophobe est réalisé de la manière suivante pour:

N = 0 (quartz O — —SAQ Chla—)

N = 2 (quartz O — —SAQ SAQ— —Chla Chla—)

N = 4 (quartz O — —SAQ SAQ— —OO— —Chla Chla—)

N = 6 (quartz O — —SAQ SAQ— —OO— —OO— —Chla Chla—)

O — représente l'arachidate de Cd.

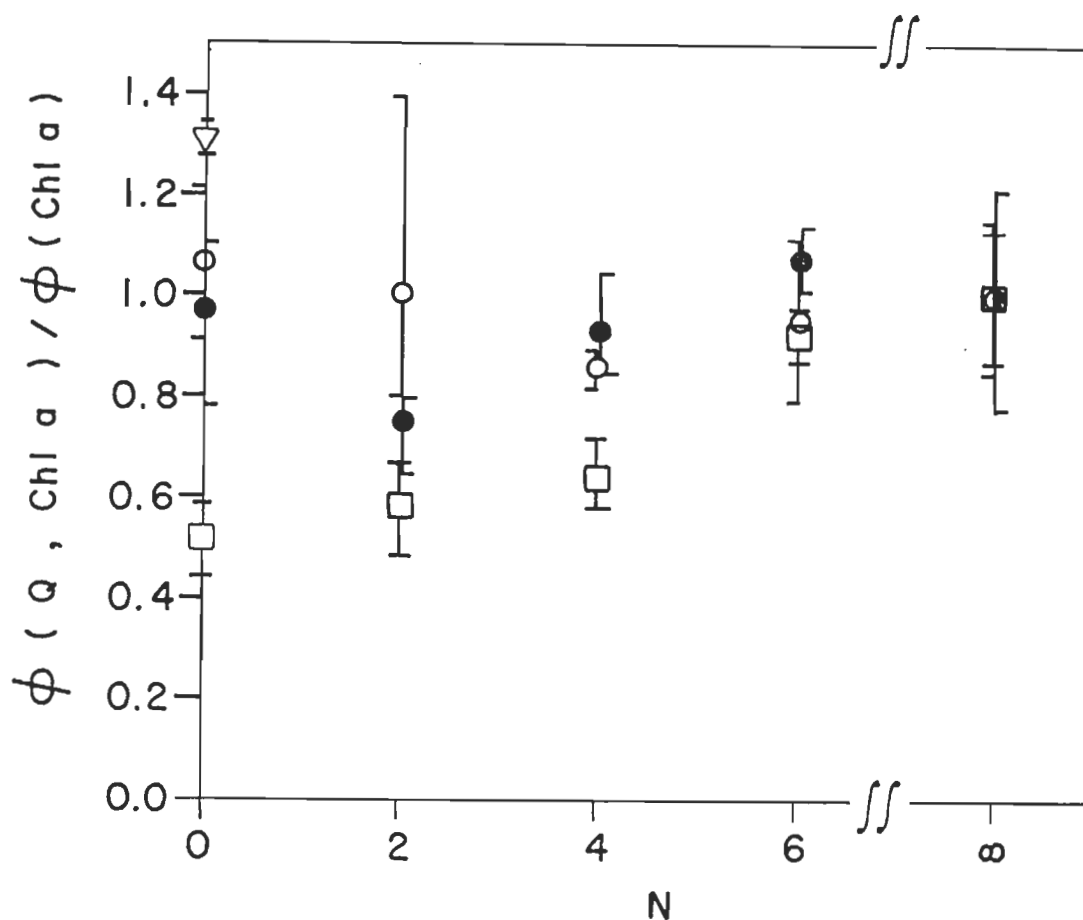


FIGURE 16. Extinction relative de fluorescence ($\phi(Q, \text{Chl } a) / \phi(\text{Chl } a)$) de la Chl a par la SAQ sur lamelle de quartz hydrophobe en fonction du nombre de chaînes grasses. Les chromophores sont dans des couches différentes et sont séparés par N chaînes grasses.

- Chl a diluée avec PCD, dans un rapport moléculaire de 23 PCD pour 1 Chl a; la composition de la monocouche contenant la SAQ est de 1 SAQ pour 4 arachidate de Cd et pour 2 PCD.
- Chl a diluée avec PCD dans un rapport moléculaire de 23 PCD pour 1 Chl a; la composition de la monocouche contenant la SAQ est de 1 SAQ pour 4 arachidate de Cd.
- ▽ Chl a diluée avec PCD (23 PCD pour 1 Chl a); SAQ pure.
- Chl a pure; (1 SAQ pour 4 arachidate de Cd).

Pour obtenir la configuration $N = 0$, une monocouche de SAQ est transférée lors de la plongée de la lamelle préalablement rendue hydrophobe avec une monocouche d'arachidate de Cd. La surface du bain est ensuite complètement nettoyée pendant que la lamelle est submergée. Finalement, la Chla est déposée sur la sous-phase, comprimée à la pression de surface désirée et transférée lorsque la lamelle est retirée. Pour les autres configurations, une première monocouche est transférée lors de la plongée de la lamelle hydrophobe et une seconde identique à la première durant le retrait de la lamelle.

La fluorescence de l'assemblage de multicouches contenant la SAQ est comparée à la fluorescence de la Chla seule dans les mêmes conditions (une monocouche de Chla pour $N = 0$ et deux monocouches pour $N \neq 0$). La courbe de pression de surface mesurée pour la SAQ pure est identique à celle obtenue par Fukuda et coll., 1976 (19). Ils suggèrent que le plan comprenant le cycle d'anthraquinone est perpendiculaire à l'interface air/eau lorsque la SAQ est comprimée.

Le film n'est pas très stable car la pression de surface décroît lentement en fonction du temps mais la monocouche est facilement transférable sur une lamelle de quartz à une pression de surface de 20 mN m^{-1} . Un film plus stable est obtenu quand la quinone est diluée avec l'arachidate de Cd (1 SAQ pour 4 arachidate de Cd; transférée à 22 mN m^{-1}) ou avec la PCD. Pour ce

dernier diluant, il est nécessaire d'ajouter de l'arachidate de Cd à la PCD car il est impossible de transférer de l'arachidate de Cd pur par-dessus une monocouche de PCD/SAQ. Le mélange de 2PCD pour 4 arachidate de Cd pour 1 SAQ est transféré à 30 mN m^{-1} .

La monocouche contenant la Chla est un mélange de 23 PCD pour 1 Chla et elle est transférée à 30 mN m^{-1} . Ce rapport moléculaire de Chla donne le maximum d'intensité de fluorescence. Il a été utilisé pour tous les résultats montrés dans la figure (16), à l'exception d'un des cas où on a transféré la Chla pure à $19,5 \text{ mN m}^{-1}$.

Un film fluide est obtenu lorsque la quinone est diluée par la PCD. Dans ce cas, la SAQ a la possibilité de diffuser d'une couche à l'autre et de traverser jusqu'à 4 couches d'arachidate de Cd, ce qui entraîne l'extinction partielle de fluorescence de la Chla lorsque la SAQ parvient à diffuser dans la monocouche qui la contient (figure 16).

Un film solide est obtenu quand la quinone est pure ou diluée par l'arachidate de Cd. Comme on peut voir sur la figure (16) l'extinction de fluorescence ne se produit pas quand la Chla et la quinone sont dans deux monocouches différentes même si les chromophores sont face à face ($N = 0$).

Le transfert d'électron en monocouches entre donneur et accepteur a été étudié abondamment par l'extinction de fluorescence. Möbius, 1978 (40) et Kuhn, 1979 (6) rapportent que le transfert d'électron se produit lorsque les deux chromophores sont face à face ($N = 0$) ou lorsqu'ils sont séparés seulement par une chaîne grasse ($N = 1$), mais qu'il ne survient pas si deux chaînes grasses ou plus sont impliquées ($N \geq 2$).

Il est donc normal dans notre cas de ne pas avoir d'extinction de fluorescence pour $N \geq 2$ (quand la SAQ demeure dans sa monocouche, figure (16)), mais comment expliquer l'absence de transfert pour $N = 0$?

La présence de SAQ sur la lamelle de quartz se vérifie par spectroscopie d'absorption. Les concentrations de quinone utilisées sont $9,0 \times 10^{13}$ SAQ cm^{-2} pour la quinone diluée et $3,5 \times 10^{14}$ SAQ cm^{-2} pour la quinone pure (figure 16). Si la quinone et la Chla étaient dans la même monocouche, on aurait à ces concentrations, l'extinction totale de toute la fluorescence mise à part la fluorescence résiduelle en monocouche diluée (figure 13 et 14).

Par contre dans la figure (16) la Chla pure et la Chla diluée montrent le même comportement (à l'erreur expérimentale près). Il n'est donc pas suffisant de placer la Chla et la quinone face à face pour que l'extinction se fasse.

Cette absence d'extinction pourrait s'expliquer si le transfert d'électron nécessitait une orientation favorable des chromophores qui n'est réalisée que lorsque la Chla et la SAQ sont dans la même monocouche. Ceci renforcerait l'hypothèse suivant laquelle la fluorescence résiduelle de 10% déjà mentionnée serait due aux collisions se produisant avec une configuration non-favorable durant le temps de vie de l'exciton singlet de la Chla.

Longueur de diffusion de l'exciton singlet pour la Chla en multicouches.

La fluorescence de la Chla est complètement éteinte lorsque la concentration de SAQ (dans la même monocouche) atteint 3×10^{13} molécules cm^{-2} (figure 14). Il est possible de transférer plusieurs couches de Chla pure par-dessus une bicouche de Chla + SAQ non-fluorescente. La figure (17) représente les résultats obtenus quand l'intensité de fluorescence provenant d'un nombre n de monocouches de Chla transféré par-dessus une bicouche de Chla + SAQ, est divisée par l'intensité de fluorescence d'un même nombre de monocouches de Chla pure.

La lumière produit des excitons à travers tout l'ensemble de multicouches et ces excitons diffusent d'une couche à la couche adjacente. Cette excitation électronique ne se transfère pas sur des distances plus grandes car l'intensité de fluorescence d'une bicouche de Chla séparée par deux couches d'arachidate de Cd d'une bicouche de Chla + SAQ est la même que l'intensité de fluorescence d'une

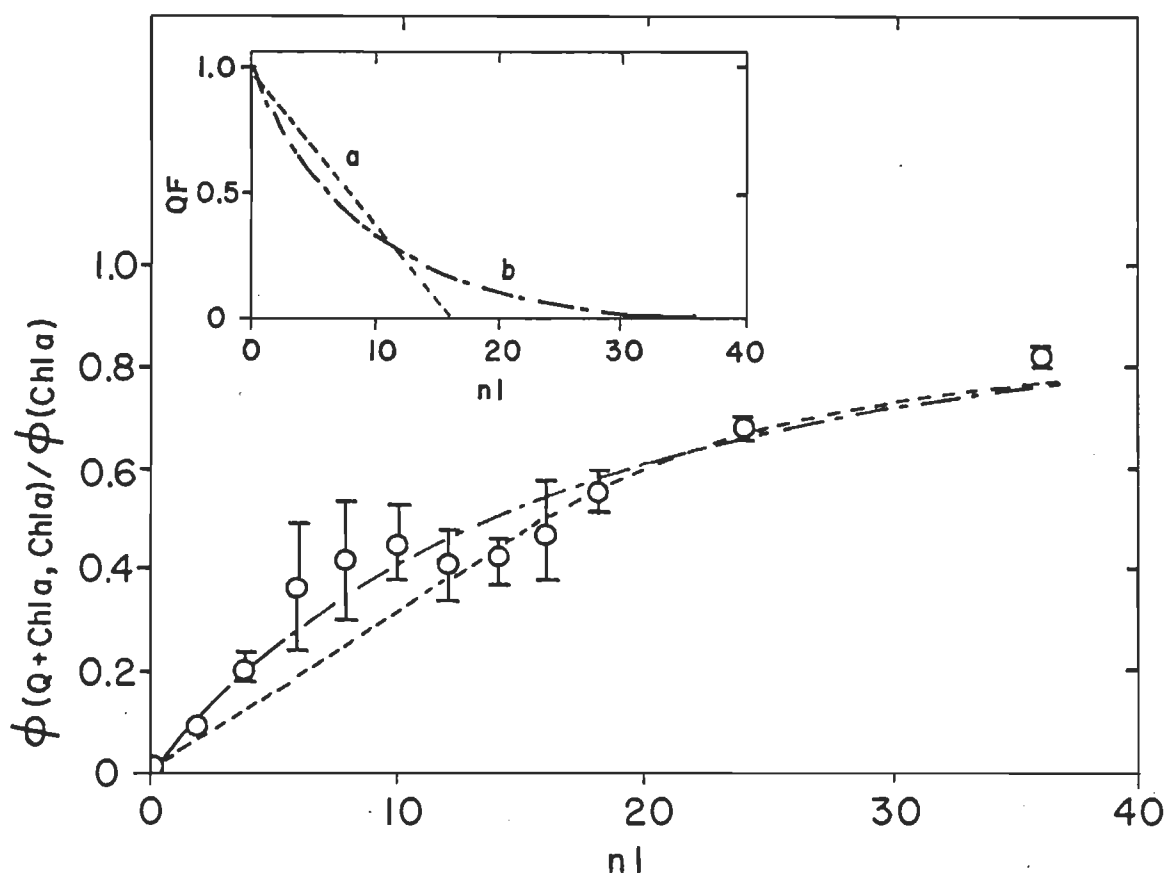


FIGURE 17. Extinction relative de fluorescence ($\phi(Q + Chl a, Chl a) / \phi(Chl a)$) de la Chl a par la SAQ sur lamelle de quartz hydrophobe en fonction du nombre de monocouches de Chl a pure. Les deux premières monocouches sont Chl a + SAQ dans lesquelles toute la fluorescence est éteinte. Sur ces deux monocouches, on a nl monocouches de Chl a pure.

La cartouche représente la fraction de fluorescence éteinte (QF) en fonction du nombre de monocouches de Chl a pure.

Courbe a: fonction de distribution linéaire

Courbe b: fonction de distribution exponentielle

Les calculs faits avec la courbe a sont montrés par une ligne en traits pointillés, (---), avec la courbe b en traits inégaux (— — —).

bicouche de Chla pure. Pour que l'exciton puisse diffuser sur une grande distance, il faut que les couches de Chla se succèdent sans interruption.

Si la distance entre une bicouche de Chla où un exciton a été créé et la bicouche de Chla + SAQ est plus petite ou égale à la longueur de diffusion de l'exciton, λ , il y a une probabilité de transfert de cet exciton sur la bicouche de Chla + SAQ, suivi par un transfert d'électron à la quinone.

Le trait en pointillé dans la figure (17) représente le cas pour lequel la fraction de fluorescence éteinte, QF, décroît linéairement avec le nombre de monocouches n_1 de Chla (courbe a, figure 17 dans la cartouche). Dans ce cas λ est représenté par 16 monocouches de Chla. A cette valeur de n_1 , $\phi(Q + Chla, Chla)/\phi(Chla) = 0,5$. Le trait en pointillé coïncide raisonnablement bien avec les points expérimentaux se trouvant au delà de 14 monocouches de Chla, mais pas pour un nombre de monocouches inférieur à 14.

Par contre, si on suppose que la fraction de fluorescence éteinte décroît exponentiellement, on obtient la ligne calculée en pointillés inégaux (courbe b, figure 17 dans la cartouche). La fonction exponentielle est $\exp -(0,693 n_1/6)$, où 6 est le nombre de monocouches (n_1) pour lequel la fraction de fluorescence éteinte est réduite de moitié. Dans ce cas, λ , est équivalent à environ 36 monocouches de Chla.

Il est possible de rationaliser l'excès de fluorescence que l'on trouve expérimentalement pour un nombre de monocouches de Chla < 14 par rapport à la courbe calculée dessinée en traits pointillés dans la figure (17). Le maximum de fluorescence pour une monocouche de Chla se situe à 690 nm, mais il se déplace à 720 nm pour deux couches de pigment. L'addition de couches supplémentaires fait dériver le maximum jusqu'à 738 nm, valeur qui est obtenue pour 12 monocouches. Toute addition de couches supplémentaires n'affecte plus la position du maximum de fluorescence.

Wong et coll., 1978 (29), rapportent un maximum de fluorescence à 730 nm pour des agrégats de Chla formés dans une solution solide de polystyrène. La superposition face à face de monocouches de Chla donne une structure agrégée ayant un maximum de fluorescence à 720 nm. Le fait que le maximum se déplace vers le rouge lorsque plusieurs couches sont empilées, peut s'expliquer par une déposition de plus en plus régulière avec l'augmentation de l'épaisseur, résultant en un accroissement, par bicouches déposées, de la fraction des molécules de Chla organisées à grande échelle.

Puisqu'il est plus facile pour un exciton de subir un transfert vers des états moins énergétiques, un exciton créé dans la quatrième monocouche de Chla, par exemple, a une plus grande probabilité de diffuser dans la direction opposée à celle des couches contenant la quinone que si la diffusion répondait uniquement au hasard. Ceci mène à l'excès de fluorescence observé dans la région entre 0 et 14 monocouches de Chla (figure 17).

Cette expérience permet donc de déterminer une valeur minimum, λ_{\min} , pour la longueur de diffusion de l'exciton. Toute fonction, autre qu'une fonction linéaire qui caractériserait la fonction de fluorescence éteinte (cartouche de la figure 17), ferait intervenir des valeurs de λ plus élevées que 16 monocouches de Chla afin de coïncider avec les résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré l'épaisseur d'un assemblage de 44 monocouches de Chla par interférométrie. En supposant que cette épaisseur est équivalente à 44 fois l'épaisseur d'une monocouche de Chla, d_{Chla} , on trouve $d_{\text{Chla}} = 1,25 \pm ,15$ nm. Ce résultat est semblable à $d_{\text{Chla}} = 1,4$ nm obtenu par Bellamy et coll., 1963 (41) et $d_{\text{Chla}} = 1,3$ nm - 1,4 nm rapporté par Jones et coll., 1980 (42).

En prenant une valeur moyenne de 1,3 nm pour l'épaisseur d'une monocouche de Chla, $\lambda_{\min} = 20,8$ nm (16 monocouches) est obtenu. Cette valeur est en accord raisonnable avec $\lambda < 50$ nm trouvé par Kampas et Gouterman, 1976 (43) pour un film d'octaéthylporphine polycristallin, mais est plus grande que $\lambda_{\max} = 5,6$ nm rapporté par Janzen et Bolton, 1979 (9), à partir de mesures en photoconductivité de la Chla en monocouches. La longueur de diffusion de l'exciton singlet dans un monocristal d'anthracène est estimée à 200 nm (Stekete et de Jonge, 1962 (44), ce qui souligne la différence entre un solide partiellement et complètement organisé.

Toutes ces déductions concernant λ ne sont valides évidemment que si la SAQ demeure dans sa monocouche originale. Il n'y a pas de façon absolue de le prouver, mais il y a de bons arguments basés premièrement sur le fait que la SAQ ne diffusait pas à travers deux couches d'arachidate de cadmium quand la quinone était mélangée avec la Chla et basés aussi sur les résultats de Costa et Porter, 1974 (7), qui ont été déduits en supposant que la quinone était incapable de diffuser à travers une monocouche de Chla pure.

b) Photoconduction

Des accepteurs d'électron forts ont été utilisés dans des cellules photovoltaïques de façon à augmenter leur efficacité (Kearns et coll., 1960 (45); Loufty et Sharp, 1979 (46); Loufty et Menzel, 1980 (47)). Dans la même optique, Janzen et Bolton, 1979 (9) rapportent que la plastoquinone augmente aussi l'efficacité des cellules photovoltaïques ayant un assemblage de 4 monocouches de Chla comme photoconducteur. Ils attribuent l'effet produit par la plastoquinone à la chaîne polyisoprène de la molécule. Ils rapportent aussi que la SAQ, une quinone avec deux chaînes saturées, n'a pas d'influence quand elle est incluse comme monocouche acceptrice dans les cellules photovoltaïques de Chla.

Puisque nous avons démontré dans la première partie de ce travail que l'extinction de fluorescence de la Chla par la SAQ en monocouche ne se produisait pas lorsque la quinone et la Chla étaient dans des monocouches différentes mais que l'extinction se passait lorsque SAQ et Chla étaient dans la même monocouche, nous avons voulu compléter l'étude en analysant le comportement des cellules photovoltaïques utilisant, comme photoconducteur, un assemblage de monocouches de Chla et SAQ dans différentes configurations.

Cellules photovoltaïques avec des monocouches de Chla pure.

Quand la Ch1a, un semi-conducteur du type-p (Terenin et coll., 1959 (48)), est déposée entre l'aluminium et l'argent, il y a égalisation du niveau de Fermi à travers toute la cellule. Les électrons traversant l'interface Al/Ch1a créent, par neutralisation des trous, une zone de largeur W sans porteurs de charge du côté semi-conducteur de l'interface. Ce transfert d'électron se poursuit jusqu'à ce que le champ généré par la double couche des deux côtés de la région sans porteurs de charge soit suffisant pour contrebalancer le courant de diffusion dû au gradient de concentration. On a donc un contact bloquant à l'interface Al/Ch1a.

Par ailleurs, les niveaux de Fermi sont égalisés à l'interface Ch1a/Ag par le transfert d'électrons du semiconducteur au métal créant ainsi d'autres trous pour la conduction et produisant dès lors un contact ohmique à cette interface.

L'absorption de lumière visible par le pigment entraîne la création d'excitons dans la cellule. Ces excitons peuvent diffuser à une certaine distance (λ) à travers l'assemblage de multicouches de Ch1a avant de disparaître par désexcitation ou de se dissocier en porteurs de charge. Ces porteurs de charge peuvent migrer à l'électrode seulement si les paires électron-trou sont créées à l'interface Al/Ch1a ou dans la région sans porteurs où agit le champ électrique.

La région active de la cellule s'étend donc sur une distance de $W + \lambda$. Quand l'épaisseur de la cellule atteint $W + \lambda$, les positions et intensités relatives des pics dans le spectre d'action sont les mêmes peu importe si la cellule est irradiée à travers l'électrode d'aluminium ou d'argent.

Dans nos cellules, $W + \lambda = 32 \pm 4$ monocouches de Chla pour le maximum dans le bleu à 432 nm et dans le rouge à 678 nm. Ceci nous fournit aussi une valeur maximum pour la longueur de diffusion de l'exciton.

En nous basant sur des mesures d'extinction de fluorescence, nous avons obtenu une valeur de 16 monocouches de Chla pour la longueur de diffusion minimum de l'exciton singlet. Nous pouvons conclure maintenant que dans nos multicouches de Chla: $16 < \lambda < 32 \pm 4$ monocouches de Chla.

En prenant 1,3 nm comme épaisseur d'une monocouche de Chla, la longueur de diffusion de l'exciton singlet pour la Chla dans nos assemblages est de: $20,8 \text{ nm} < \lambda < 41,6 \pm 5,2 \text{ nm}$. Ceci se compare bien avec $\lambda \approx 20,0 \text{ nm}$ trouvé pour la Chla en multicouches par Jones et coll., 1980 (42), $\lambda < 50,0 \text{ nm}$ obtenu pour un film d'octaéthylporphine polycrystallin par Kampas et Gouterman, 1976 (43), $\lambda \approx 23,0 \text{ nm}$ trouvé dans la tetraphenylporphine non-métallique par Tanimura et

coll., 1979 (49) et avec $\lambda \approx 30,0$ nm obtenu pour la phthalocyanine non-métallique par Menzel et Loutfy, 1980 (50).

Le spectre d'action de nos cellules photovoltaïques de Chla est semblable au spectre d'absorption de la Chla et la variation du photocourant avec l'intensité lumineuse pour un assemblage de 44 monocouches (figure 18) est décrite par la relation:

$$I_{ph} = k I_b^\gamma$$

I_{ph} est le photocourant au maximum dans le rouge (678 nm);

I_b est intensité lumineuse incidente sur la Chla;

k est une constante de proportionnalité;

γ est l'exposant pour l'intensité lumineuse*

Une valeur moyenne de $\gamma = 0.84$ a été trouvée pour 32 cellules de 44 monocouches de Chla. La même valeur de γ est obtenue à d'autres longueurs d'onde. Le comportement sous-linéaire est expliqué par un modèle de défauts dans le semiconducteur: selon la théorie de Rose, 1974 (51), dans les systèmes où le taux de génération d'électron et de trous est proportionnel à l'intensité de la lumière incidente, la présence de pièges dans le semiconducteur mène à la relation suivante:

$$I_{ph} = k I_b \frac{T_c}{T_c + T}$$

où T est la température absolue et T_c est la température caractéristique d'une distribution exponentielle de pièges. Dans

* (voir annexe A-2, PHOTOCOURANT)

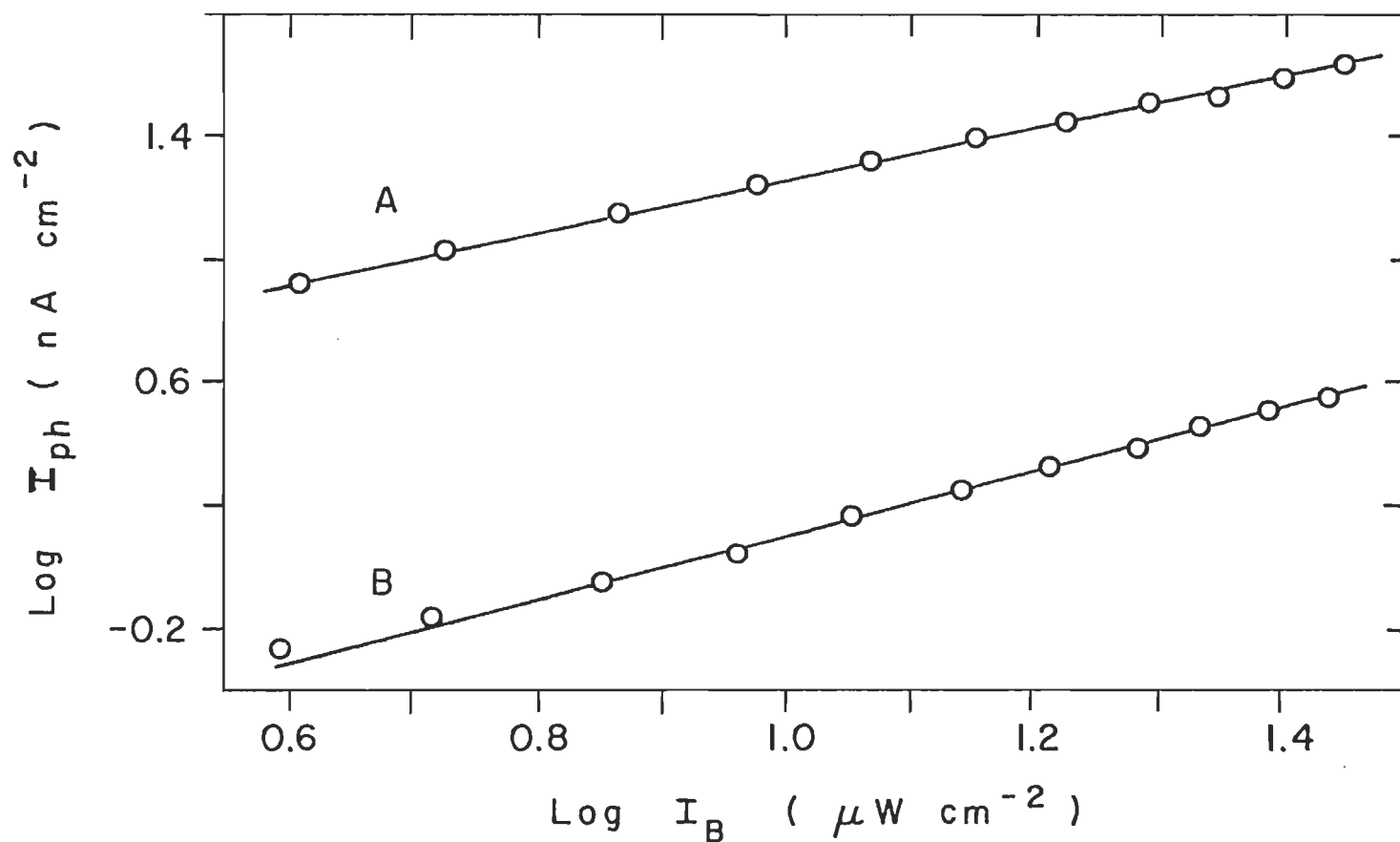


FIGURE 18. Variation du photocourant I_{ph} avec l'intensité lumineuse I_B incidente sur le pigment.

A: le photoconducteur est un assemblage de 44 monocouches de Chla pure. L'exposant de l'intensité lumineuse γ est de 0,84.

B; le photoconducteur est un assemblage de 44 monocouches de Chla + SAQ dans un rapport moléculaire (1 Chla pour 0,3 SAQ), γ est de 1,01.

les conditions habituelles, $T_c > T$. Ceci explique le fait que pour plusieurs semi-conducteurs organiques $0.5 < \gamma < 1$; comme pour la Chla microcristalline où $0.85 < \gamma < 1$ (Tang et Albrecht, 1975 (52)), $\gamma = 0.8$ pour la tetraphenylporphine (Kampas et Gouterman, 1976 (43)), $0.8 < \gamma < 1$ pour les films de porphyrine au magnésium (Yamashita et coll., 1980 (53)).

La génération de charge dans les films de porphyrine et phthalocyanine est interprétée en termes d'un mécanisme extrinsèque impliquant des excitons singlet, (Bromberg et coll., 1974 (54); Popovic et Sharp, 1977 (55); Yamashita et coll., 1980 (53)) et le rôle des molécules d'oxygène comme centres d'impureté semble être très important dans la dissociation des excitons. Avec $\lambda \approx 30,0 \pm 10,0$ nm et $\gamma = 0.84$ il semble que nos cellules photovoltaïques à base de multicouches de Chla se conforment au comportement général des films de phthalocyanine et porphyrine.

Par contre, Janzen et Bolton, 1979 (9) ont trouvé une dépendance du photocourant en fonction du carré de l'intensité lumineuse pour une cellule comprenant quatre monocouches de Chla. Ils expliquent ce résultat en termes d'une transition triplet-triplet, ce qui ne suit pas le schéma général pour de telles molécules. Toutefois, Tollin et coll., 1960 (56) rapportent que l'état triplet le plus bas de la phthalocyanine non-métallique peut, jusqu'à un certain point, contribuer à la production de porteurs de charge mais

que cependant, la route principale pour la formation de porteurs de charge engage le premier état excité singlet.

Le figure (19) montre le % d'efficacité*, au maximum dans le rouge, pour les cellules de Chla en fonction du nombre de monocouches de Chla. Chaque point représente une valeur moyenne obtenue en mesurant de 4 à 6 cellules. La plus haute et plus basse valeur est aussi indiquée sur la figure. Ces efficacités sont mesurées en tenant compte de la lumière absorbée par le pigment et sont semblables à celles obtenues pour la forme anhydre de la Chla électrodeposée (Dodelet et coll., 1979 (57)). La longueur d'onde du maximum dans le rouge est cependant différente dans les deux cas (678 nm pour la Chla en monocouches et 672 nm pour la Chla anhydre). Ces efficacités demeurent constantes pour une lumière incidente de 3 à 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ sur le pigment.

Pour les expériences qui suivent où des quinones sont introduites dans les cellules photovoltaïques, on utilise constamment un assemblage de 44 monocouches car l'épaisseur du photoconducteur dans ce cas est plus large que la région active de la cellule (32 ± 4 monocouches de Chla) et que de plus cette épaisseur nous situe au milieu de la région d'efficacité maximum (35 à 55 monocouches, figure 19).

* (voir annexe A-2, EFFICACITE)

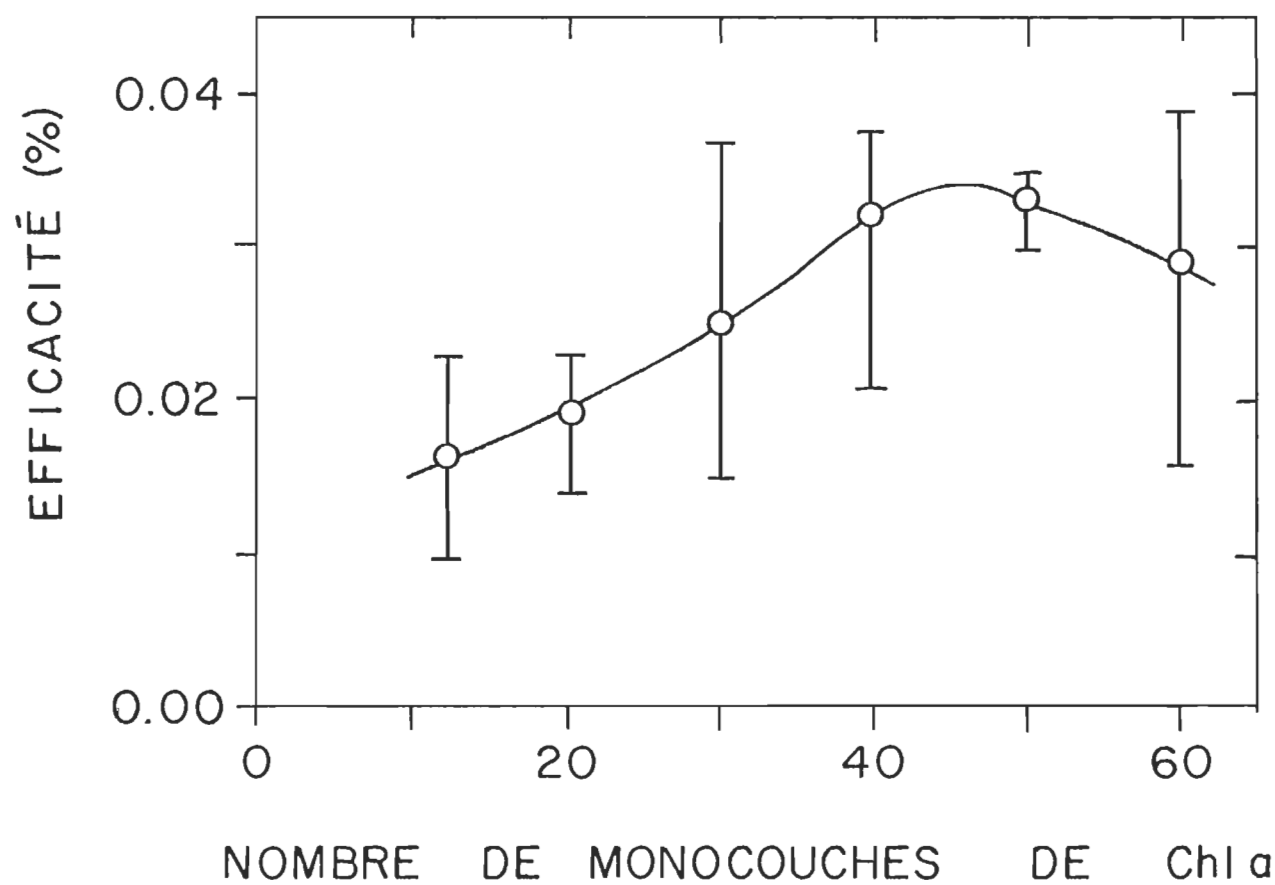


FIGURE 19. Variation du % d'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques de Chl a pure en fonction du nombre de monocouches de Chl a. Les valeurs expérimentales minimum et maximum sont indiquées.

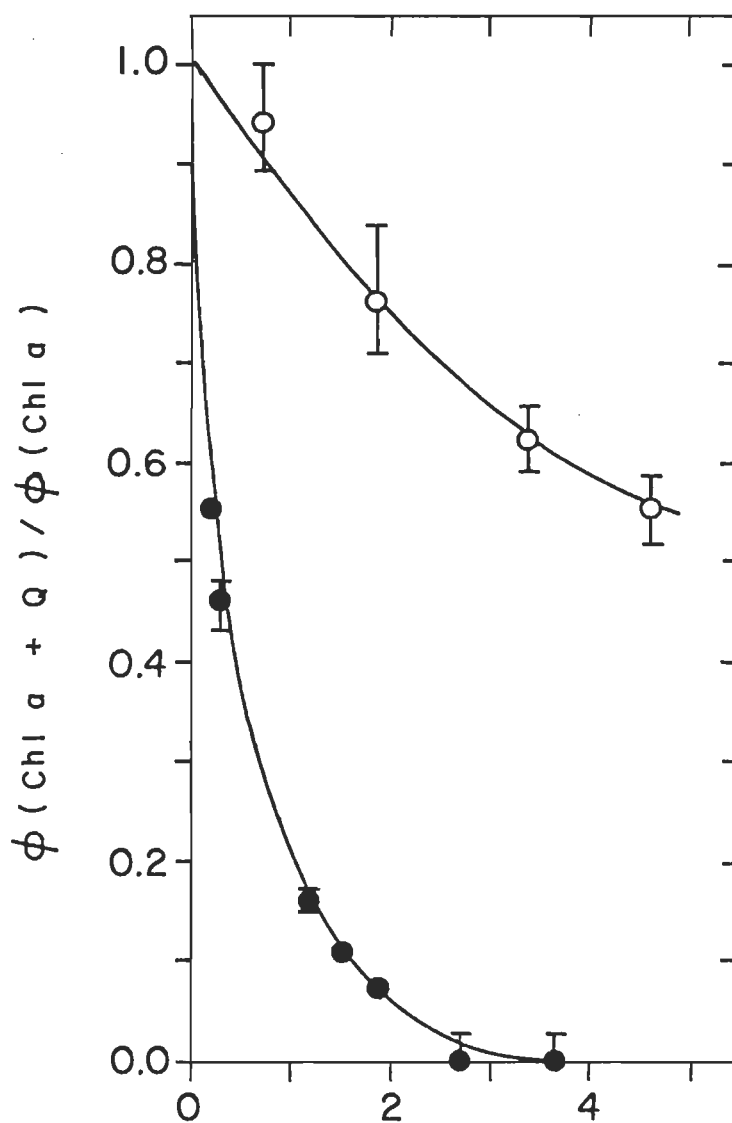
Extinction de fluorescence de la Chla par les quinones en monocouches

Avant de présenter les résultats concernant les cellules photovoltaïques contenant la Chla et les quinones, il est utile de résumer le comportement en fluorescence de la Chla en présence de quinones.

L'extinction de fluorescence relative de la Chla par SAQ (●) et par VKI (○) est montrée dans la figure (20). Les monocouches de Chla - quinones ont été transférées sur les lamelles de quartz à des pressions de surface allant de 19 à 20 mN m⁻¹ pour les mélanges de Chla - SAQ et de 17 à 20 mN m⁻¹ pour les mélanges de Chla - VKI. Les pressions de surface les plus faibles ont été utilisées pour les grandes concentrations en quinone.

Comme on peut voir dans la figure (20), presque toute la fluorescence de la Chla est éteinte à 4×10^{13} SAQ cm⁻² dans la monocouche mais seulement 40% de la fluorescence est éteinte par la VKI à la même concentration. Il est difficile de travailler avec des concentrations de VKI dépassant 4×10^{13} molécules cm⁻² parce que la monocouche devient instable et difficile à transférer sur le quartz.

Gaines et coll., 1965 (25) ont trouvé que 85% de la fluorescence de la Chla était éteinte à une concentration de 4×10^{13} molécules cm⁻² de VKI. Leur monocouche était déposée sur une sous-phase aqueuse et les mesures de fluorescence se prenaient à l'inter-



NOMBRE DE MOLÉCULES DE QUINONE PAR CM 2 ($\times 10^{13}$)

FIGURE 20. Extinction relative de fluorescence ($\phi(Chl a + Q) / \phi(Chl a)$) de la Chl a par la SAQ (\bullet) et VK1 (\circ) dans une monocouche sur lamelle de quartz hydrophile en fonction de la concentration de quinone. Les valeurs expérimentales minimum et maximum sont indiquées.

face air/eau. Nos résultats de fluorescence sont semblables à ceux de Costa et coll., 1972 (24) obtenus en monocouches sur lamelles de quartz avec des mélanges de Chl_a + α - tocophéryl-quinone pour lesquels 50% de fluorescence de la Chl_a est éteinte à une concentration en quinone de 3×10^{13} molécules cm^{-2} . Puisque la VKI et l' α - tocophérylquinone ont le même effet sur la fluorescence de la chlorophylle b (Costa et coll., 1972 (24)), on peut supposer que leur effet sur la Chl_a serait aussi le même. Ces différences de comportement de la même quinone causées par l'usage de différentes sous-phases (quartz ou sous-phase aqueuse) démontrent l'importance de cette sous-phase dans l'orientation relative de molécules impliquées dans l'extinction de fluorescence.

Cellules photovoltaïques avec les monocouches de Chl_a + quinones.

Les variations relatives de l'efficacité de conversion énergétique (η) et du rendement quantique* pour la production de courant (ϕ) pour les cellules photovoltaïques à multicouches de Chl_a dopées sont exposées dans la table I. A l'exception des cellules de type A, toutes les autres cellules comprennent 44 monocouches transférées sur une électrode d'aluminium préalablement rendue hydrophobe par le recouvrement d'une monocouche d'arachidate de Cd.

Les cellules de type A comprennent 44 monocouches de Chl_a pure déposées sur une monocouche du mélange: 0,25 molécule de SAQ pour 1 molécule d'arachidate de Cd. Cette monocouche qui est transférée sur l'électrode d'aluminium à 22 mN m^{-1} est caractérisée

* (le rendement quantique est le nombre d'électrons récoltés par photon absorbé)

Table I: Cellules photovoltaïques à multicouches de Ch1a pure et dopée. Variation relative des efficacités de conversion énergétique et des rendements quantiques pour la production de courant.

Type	Composition de cellules ^a	$\eta_{\text{rouge}}/\eta_{\text{rouge } r}^b$	$\phi_{\text{rouge}}/\phi_{\text{rouge } r}^c$	$\phi_{\text{bleu}}/\phi_{\text{bleu } r}^c$
R	$\text{Al} \text{O}-(-\text{Ch1a Ch1a}-)_{22} \text{Ag}$	1.00	1.00	1.00
A	$\text{Al} \left(\begin{smallmatrix} \text{SAQ}-0.25 \\ \text{O}-1 \end{smallmatrix}\right)(-\text{Ch1a Ch1a}-)_{22} \text{Ag}$	0.83	0.93	0.94
B1	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{PCD PCD}-0.3 \end{smallmatrix}\right)(-\text{Ch1a Ch1a}-)_{21} \text{Ag}$	1.10	1.07	1.10
B2	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{SAQ SAQ}-0.3 \end{smallmatrix}\right)(-\text{Ch1a Ch1a}-)_{21} \text{Ag}$	0.54	0.63	0.69
C1	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{PCD PCD}-0.3 \end{smallmatrix}\right)_{22} \text{Ag}$	0.37 - 0.59	0.67	0.85
C2	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{SAQ SAQ}-0.3 \end{smallmatrix}\right)_{22} \text{Ag}$	0.02 - 0.05	0.07	0.19
C3	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{VK VK}-0.3 \end{smallmatrix}\right)_{22} \text{Ag}$	0.12 - 0.17	0.31	0.58
C4	$\text{Al} \text{O}-\left(\begin{smallmatrix} -\text{Ch1a Ch1a}-1 \\ -\text{SAQ SAQ}-0.012 \end{smallmatrix}\right)_{22} \text{Ag}$	0.58 - 0.65	0.62	0.69

- a) O—: arachidate de cadmium; —Chla: chlorophylle a; SAQ—: N,N-distearoyle-1,4-diaminoanthraquinone. VK—: vitamine K₁; PCD— dipalmitoyle L-3 phosphatidylcholine.

$\left(\begin{array}{l} \text{Chla}-1 \\ \text{SAQ}-0,3 \end{array} \right)$ représente une monocouche de Chla avec SAQ dans un rapport moléculaire de 1 à 0,3.

- b) $\eta_{\text{rouge}}/\eta_{\text{rouge } r}$: Efficacité de conversion énergétique d'une cellule de Chla dopée/efficacité de conversion énergétique d'une cellule de Chla pure. Les résultats pour l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule de référence (Chla pure) au maximum dans le rouge (678 nm) sont, $\eta_{\text{rouge } r} = 0,038\%$ de 3 à 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de lumière incidente sur le pigment. $\eta_{\text{rouge}}/\eta_{\text{rouge } r}$ est donné pour 3 $\mu\text{W cm}^{-2}$ et 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ quand le rapport varie avec l'intensité lumineuse.
- c) $\phi_{\text{rouge}}/\phi_{\text{rouge } r}$: Rendement quantique pour la production de courant des cellules de Chla dopée/rendement quantique pour la production de courant des cellules de Chla pure. Le rendement quantique de la production de courant des cellules de références (Chla pure) au maximum dans le rouge (678nm) est, $\phi_{\text{rouge } r} = 0,57\% - 0,49\%$ à 3-30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de lumière incidente sur le pigment. Le rendement quantique pour la production de courant des cellules de références (Chla pure) au maximum dans le bleu (432 nm) est, $\phi_{\text{bleu } r} = 0,65\% - 0,57\%$ à 3-30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de lumière incidente sur le pigment.

par $9,0 \times 10^{13}$ SAQ cm^{-2} , une concentration suffisante pour entraîner l'extinction totale de la fluorescence de la Chla si la Chla et la quinone étaient dans la même couche.

Les cellules de type B2 comprennent 42 monocouches de Chla pure déposées sur une double couche de Chla mélangée avec la SAQ dans un rapport moléculaire de 1 à 0,3. A cette concentration ($2,7 \times 10^{13}$ SAQ cm^{-2}), l'extinction de fluorescence de la Chla est presque complète. Ce mélange est transféré à $19,5 \text{ mN m}^{-1}$.

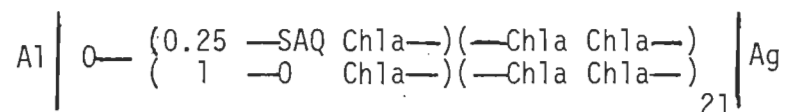
L'effet de dilution de la Chla par la SAQ dans la double couche est vérifié par une cellule de type B1 identique aux cellules de type B2 mais pour laquelle la SAQ est remplacée par la PCD. Le mélange Chla - PCD est transféré à $19,5 \text{ mN m}^{-1}$. La PCD est un isolant électrique comme l'arachidate de Cd (Polymeropoulos, 1977 (32)). La PCD forme un film homogène avec la Chla et il y a $2,9 \times 10^{13}$ PCD cm^{-2} dans le mélange Chla - PCD dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,3. Cette concentration est très semblable à celle de SAQ ce qui implique que la SAQ et la PCD occupent en monocouche une surface presque identique.

Les cellules de type C2 comprennent 44 monocouches d'un mélange Chla - SAQ dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,3. Les cellules de type C3 sont composées de 44 monocouches d'un mélange Chla - VK1 dont le rapport moléculaire est 1 à 0,3. La concentration de VK1 dans ces cellules est de $2,5 \times 10^{13}$ VK1 cm^{-2} , soit une concentration semblable à celle de la SAQ et de la PCD.

L'effet de dilution de la Chla par les quinones est vérifié en utilisant des cellules de type C1 qui comprennent 44 monocouches d'un mélange Chla - PCD dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,3

Les cellules de type C4 sont formées de 44 monocouches d'un mélange Chla - SAQ dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,012. Ce mélange (transféré à $19,5 \text{ mN m}^{-1}$) donne une extinction de fluorescence de 30%, ou la même extinction que celle obtenue avec le mélange Chla - VK1 dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,3 (figure 20).

Les tentatives de fabriquer une cellule ayant la composition:



ne furent pas couronnées de succès (pour la signification des symboles voir table I). Le transfert de monocouches de Chla pure sur la première double couche n'est pas uniforme ce qui implique que l'organisation de la Chla dans la première double couche n'a pas une structure homogène.

L'efficacité de conversion énergétique de chaque type de cellules et leur rendement quantique pour la production de courant sont comparés aux valeurs obtenues avec les cellules de référence (type R) comprenant 44 monocouches de Chla pure. Pour ces cellules de référence on trouve:

$$\eta_{\text{rouge r}} = 0,038\%$$

$\eta_{\text{rouge r}}$ est l'efficacité de conversion énergétique au maximum dans le rouge (678 nm) pour une intensité de 3 à 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de lumière incidente sur le pigment,

$$\phi_{\text{rouge r}} = 0,57\% - 0,49\%$$

$\phi_{\text{rouge r}}$ est le rendement quantique de production de courant à 678 nm pour des intensités lumineuses de 3 et 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ respectivement, incidentes sur le pigment,

$$\phi_{\text{bleu r}} = 0,65\% - 0,57\%$$

$\phi_{\text{bleu r}}$ est le rendement quantique de production de courant à 432 nm pour des intensités lumineuses de 3 et 30 $\mu\text{W cm}^{-2}$ respectivement, incidentes sur le pigment.

Les résultats donnés dans la table I pour chaque type de cellules dopées représentent une valeur moyenne obtenue à partir d'au moins deux séries de cellules, chaque série comprenant deux cellules dopées et deux cellules de référence fabriquées en même temps. Les différences entre chaque type de cellules appartenant à la même série sont de l'ordre 20% pour les efficacités et de 15% pour les rendements quantiques. Les valeurs relatives données dans la table I ont donc une précision de cette ordre.

Par contre, les résultats sont moins reproductibles d'une série à l'autre. Pour un total de 32 cellules de références, les résultats s'étalent sur les intervalles suivants:

$$0,021\% \leq \eta_{\text{rouge } r} \leq 0,67\%$$

$$0,27\% \leq \phi_{\text{rouge } r} \leq 0,88\%$$

$$0,29\% \leq \phi_{\text{bleu } r} \leq 1,15\%$$

Les exposants de l'intensité lumineuse, γ , pour les différents types de cellules sont donnés dans la table II. Ils varient de 0,80 à 1,02. Ces valeurs de $\bar{\gamma}$ concordent avec la photogénération de charges par l'exciton singlet dans un modèle où le semi-conducteur comporte des défauts.

A partir des données dans la table I, on peut conclure que l'introduction de la SAQ ou VKI dans une cellule photovoltaïque de Chla a pour effet, soit de diminuer les efficacités et rendements quantiques ou de les laisser pratiquement inchangés en tenant compte de l'erreur expérimentale. L'effet de quinones sur les efficacités est cependant plus complexe que celui qu'elles ont sur les rendements quantiques, puisque leur présence dans la cellule affecte à la fois le photovoltage et le photocourant. Il est donc plus facile d'analyser le comportement des rendements quantiques de nos cellules.

La table II montre un parallélisme évident entre l'extinction de fluorescence relative de la Chla par les quinones et les rendements quantiques relatifs pour la production de charges. Les rendements quantiques des cellules de type C2 et C3 ont été

Table II: Cellules photovoltaïques à multicouches de Chla pure et dopée. Exposant, γ , de l'intensité lumineuse. Effet net des quinones sur le rendement quantique pour la production de charges.

Type ^a	γ	Extinction relative de fluorescence	ϕ rouge / ϕ rouge ^b	ϕ bleu / ϕ bleu ^b
R	0.84	1.00	1.00	1.00
A	0.81	1.00 ^c	0.93	0.94
B1	0.80	—	—	—
B2	0.82	0.80 ^d	0.63	0.69
C1	0.93	—	—	—
C2	1.02	0.02 ^e	0.10 ^f	0.22 ^f
C3	1.01	0.70 ^e	0.46 ^f	0.68 ^f
C4	0.93	0.70 ^e	0.62	0.69

a) Pour la composition des cellules correspondant à chaque type, voir table I.

b) Pour la définition des symboles voir table I.

c) Extinction relative de fluorescence de la Chla dans un assemblage de monocouches avec la composition: quartz $\left(\begin{smallmatrix} \text{SAQ} & 0.25 \\ 0 & 1 \end{smallmatrix} \right)$ (Chla — — Chla).

- d) Extinction relative de fluorescence de la Chla dans un assemblage de monocouches identique à l'assemblage de type B2 sur quartz.
- e) Extinction relative de fluorescence de la Chla par la quinone dans une monocouche.
- f) Corrigé pour l'effet de dilution en utilisant les valeurs de C1 (table I).

corrigés pour la dilution en utilisant les résultats obtenus pour C1, pour permettre de voir l'effet net attribuable aux quinones.

On voit également en table II que les grandes concentrations de SAQ (9×10^{13} molécules cm^{-2}) dans les cellules de type A, où la Chla et la quinone sont dans des couches différentes, n'interfèrent pratiquement pas avec le photocourant produit par ces cellules. Dans ce cas, la quinone et la Chla n'interagissent pas. Mais le photocourant est considérablement réduit quand la SAQ et la Chla sont présentes dans la même monocouche (cellules de type C2). Toutefois, la réduction du photocourant varie avec la longueur d'onde, on constate en effet que le rendement quantique pour la production de courant demeure 2 fois plus grand dans le bleu que dans le rouge. Cette différence reste présente pour les cellules de type C3 où la SAQ est remplacée par la VK1 mais l'effet est alors moins prononcé qu'avec la SAQ.

Les cellules de type B2 comprennent premièrement 2 monocouches du mélange Chla - SAQ dont le rapport moléculaire est de 1 à 0,3. On vient de voir que cette composition réduit grandement la production de charges libres à partir d'excitons générés dans ces couches. Il en sera de même pour les excitons formés dans les monocouches de Chla pure de ces cellules lorsqu'ils diffuseront vers l'interface d'aluminium. Ce genre de cellule permet de calculer la fraction χ_i de charges générées par la dissociation d'excitons à l'interface d'aluminium et la fraction $(1 - \chi_i)$ de

charges formées par la dissociation d'excitons dans la région active \bar{W} à l'interface d'une cellule de Chla pure.

En se servant des valeurs de la table II, on a pour une cellule de type B2:

$$\phi_{\text{rouge}}/\phi_{\text{rouge } r} = 0,63 = 0,10 X_i + 1,0 (1 - X_i)$$

$$\text{Ce qui donne } X_i = 0,41$$

et

$$\phi_{\text{bleu}}/\phi_{\text{bleu } r} = 0,69 = 0,22 X_i + 1,0 (1 - X_i)$$

$$\text{Ce qui donne } X_i = 0,40$$

Il semble donc qu'environ 40% des charges obtenues pour une cellule de Chla pure proviennent des excitons se dissociant à l'électrode d'aluminium et que le reste des charges récoltées proviennent d'excitons se dissociant lorsqu'ils rencontrent des défauts ou impuretés dans le semiconducteur. Ces défauts sont toujours présents dans un assemblage de monocouches puisqu'il existe une interface entre chaque double couche de pigment.

Ces résultats sont en accord avec les déductions faites par Popovic et Sharp, 1977 (55) pour la génération de charge dans de minces films de phthalocyanines β non-métalliques (une molécule analogue à la Chla) qui se ferait principalement dans la masse du semiconducteur au lieu de se faire à l'interface avec l'électrode. Ces résultats sont aussi appuyés par les valeurs obtenues pour γ en table II.

Ce sont en effet les charges produites par des excitons se dissociant dans la masse du semiconducteur qui sont les plus facilement capturées par les défauts sur leur chemin vers l'électrode. Les valeurs de γ reflètent donc l'origine des charges récupérées.

Lorsque les charges récoltées proviennent presque exclusivement des excitons se dissociant à l'électrode, comme cela semble être le cas pour les cellules avec des quinones dans toutes les monocouches, on trouvera $\gamma = 1$ (figure 18); le nombre de charges récoltées est alors directement proportionnel à l'intensité lumineuse incidente sur le pigment, donc au nombre d'excitons singlets créés par l'absorption de lumière

Le comportement électrique de chloranils (CA) avec des molécules comme la Chla et des molécules de structure analogue à la Chla, comme les phthalocyanines non-métalliques (H_2Pc), a été étudié à plusieurs reprises (Kearns et coll., 1960 (45); Reucroft et Simpson, 1969 (58); Shkuropatov et coll, 1977 (59); Dahlberg et Musser, 1979 (60); Loufty et Menzel, 1980 (47)). L'augmentation du courant thermique est due à la formation à l'état fondamental de complexes de transfert de charge. Il se produit aussi une augmentation du photocourant (de 10 à 10^3 pour la Chla et de 10^5 pour H_2Pc).

D'autre part, l'efficacité de la photogénération de charges est triplée quand H_2Pc est dopée avec de la 2,4,7 trinitrofluorénone (TNF); dans ce cas, il n'y a pas de formation de complexes de transfert de charge à l'état fondamental. Cette augmentation est expliquée par la création d'excitons singlets dans H_2Pc suivie de la formation d'exciplexes avec l'accepteur d'électron puis de leur dissociation en porteurs de charges. Par ailleurs, une diminution dans la fluorescence de H_2Pc va de pair avec une augmentation de la photoconductivité (Loutfy et Menzel, 1980 (47)). Dans notre cas, par contre, une diminution dans la fluorescence de la Chla est parallèle à une baisse de la photoconductivité. Quels sont donc les facteurs responsables de ce comportement différent?

L'affinité électronique des CA est de 2,76 eV (Cooper et coll., 1978 (61)) et celle du TNF est de 2,17 eV (Chen et Wentworth, 1975 (62)). Ces molécules sont de forts accepteurs d'électron et dans les deux cas préalablement mentionnés, l'augmentation du photocourant est reliée à la présence de ces molécules sur la surface du photoconducteur et non dans la même phase comme dans notre cas. La présence d'une interface entre le photoconducteur et les molécules acceptrices pourraient être un facteur déterminant dans le mécanisme de photoproduction de charges.

Les quinones utilisées dans nos expériences ont des affinités électroniques de $\approx 1,71$ eV pour la VK1 et $\approx 1,55$ eV pour la SAQ

(ces valeurs ont été estimées à partir de Chen et Wentworth, 1975 (62)). Les affinités électroniques de VKI et de SAQ sont plus petites que celles de CA et TNF mais sont grandes cependant lorsqu'on les compare à 0,54 eV, qui est la valeur de l'affinité électronique de O_2 (Weast, 1977-1978 (63)). Or, lorsque O_2 est adsorbé sur un semiconducteur de type p, il en augmente énormément la photoconduction (Tachikawa et Faulkner, 1978 (64); Yasunaga et coll., 1979 (65); Chamberlain et Cooney, 1979 (66); Dodelet et coll., 1979 (57); Musser et Dahlberg, 1980 (67)).

L'oxygène adsorbé crée semble-t-il un endroit de prédilection où l'exciton peut se dissocier et où les charges qui échappent à la recombinaison sont séparées par le champ électrique de la cellule. Il semble, par contre, que O_2 seul n'ait pas beaucoup d'effet par comparaison avec son effet lorsqu'il est combiné avec de la vapeur d'eau. Cette eau, qui est également adsorbée à la surface du photoconducteur (incluant les interfaces entre microcristaux), peut participer au mécanisme de stabilisation de l'électron sur O_2 empêchant alors la recombinaison rapide des charges.

Nos résultats peuvent être interprétés en termes de stabilisation d'un électron transféré sur un accepteur. Il est reconnu que les "aniles" dans la phase vapeur s'associent un électron thermique de façon à former un anion métastable ayant

un temps de vie de l'ordre de la milliseconde (Cooper et coll., 1978, (61)). On sait également que la parabenzoquinone (une molécule semblable à nos quinones avec une affinité électronique de 1,89 eV) n'accapare pas assez longtemps l'électron thermique pour que son anion soit observé au moyen d'un spectromètre de masse ($> 10^{-6}$ s) (Cooper et coll., 1975 (68)).

Dans les cellules photovoltaïques, les électrons transférés sur l'accepteur proviennent de la dissociation d'excitons. Si le temps de vie de l'ion métastable est plus long que le temps de diffusion du trou, il y aura une augmentation du rendement quantique pour la production de charges libres comme dans le cas des photoconducteurs dopés avec CA ou TNF. Si le contraire se produit, le rendement quantique va diminuer parce que l'accepteur présent ne fait que fournir un chemin supplémentaire à la recombinaison des charges; c'est le cas pour la Chla dopée avec la SAQ ou VK1.

Une autre explication de la baisse du rendement quantique pour la production de charges dans les cellules de Chla et SAQ, pourrait être fournie par la présence de deux groupements amido sur la molécule de SAQ. Ces groupes, utilisés dans la synthèse pour rattacher la chaîne grasse au cycle d'anthraquinone, sont reconnus comme étant des donneurs d'électron et la diminution de conductivité de semiconducteurs du type-p par l'adsorption d'un gaz donneur d'électron tel que NH_3 est bien documentée (Meier, 1974 (69)). Par contre, le caractère donneur d'électron de $-\text{NH}-\text{CO}-$ est beaucoup plus faible que celui de NH_2

(Fieser et Fieser, 1961 (70)). De plus, la 1,4- diaminoanthraquinone est classifiée comme un semiconducteur du type -n (Padhye et coll., 1976 (71)). C'est pour cette raison que l'on a vérifié l'effet de la quinone avec la VK1, une molécule de naphtoquinone avec une chaîne grasse liée directement au cycle de naphtoquinone. Comme l'effet de la VK1 est le même que celui de SAQ, on en conclut donc que la diminution du rendement quantique pour la production de charges dans la Chla causée par la SAQ, n'est pas due à la présence des groupements amido.

Pour les cellules où chaque monocouche est un mélange de Chla et SAQ (type C2), l'irradiation au maximum dans la bande de Soret donne plus de deux fois la quantité de charges libres produites au maximum dans le rouge (table II). Ceci est visible sur le spectre d'action (traits pointillés dans la figure 11) obtenu pour un flux constant de photons en utilisant pour chaque cellule la véritable variation du photocourant avec l'intensité (figure 18) à chaque longueur d'onde. La Chla pure en monocouche montre aussi une différence semblable (cependant moins prononcée) dans les rendements quantiques.

Il y a des molécules organiques, comme la phthalocyanine non-métallique, dont le rendement quantique est insensible à la variation de la longueur d'onde (Popovic et Sharp, 1977 (55)). Ce comportement de la phthalocynine non-métallique est interprété

(Noolandi et Hong, 1979 (72)) comme étant dû à une conversion interne très efficace pour tous les excitons ayant des énergies plus élevées que S_1 avant de se dissocier en porteurs de charges libres.

En d'autres termes, la thermalisation se produit à l'emplacement de la molécule excitée. Pour l'anthracène, par contre, le rendement quantique pour la production de charges augmente avec l'énergie du photon incident (Chance et Braun, 1976 (73)).

La Chla en monocouche semble se comporter comme l'anthracène. Lors de l'excitation dans la bande de Soret, les excitons se dissocieraient en charges libres avant d'avoir achevé la conversion interne jusqu'à S_1 . L'électron éjecté avec un excès d'énergie thermaliserait à une distance plus grande de l'ion parent que celui créé par l'excitation dans le rouge. En présence de SAQ, l'électron une fois thermalisé, serait capturé pour former un ion métastable. Le taux de recombinaison serait donc plus petit pour une excitation dans la bande de Soret par comparaison avec une excitation dans le rouge. Puisque, d'autre part, la génération de charges dans un assemblage de Chla en multicouches semble se conformer au mécanisme impliquant les excitons singlets, on a donc un transfert d'électron de la Chla excitée dans l'état singlet à la quinone.

Dans la photosynthèse des plantes vertes, une plastoquinone est utilisée comme accepteur d'électron pour le P680 par l'intermédiaire d'une phéophytine (Davis et coll., 1979 (39)). Suivant la plastoquinone, il y a des accepteurs d'électron plus forts permettant de transférer l'électron au $P700^+$ (Trebst, 1978 (2)) de façon à ce que la réaction inverse de neutralisation soit minimum. Dans nos cellules photovoltaïques, cette option n'existe pas. Le seul mécanisme en compétition avec la neutralisation de charges après la capture de l'électron par la quinone est la ségrégation des charges par le champ électrique de la cellule, qui n'est pas assez fort dans des cellules faites avec un assemblage de 44 monocouches de pigment.

Le transfert d'électron à partir de l'état triplet de la Chla en solution a été démontré par Tollin et coll., 1979 (35) et dans la phase condensée comme dans des films d'acétate de cellulose (Cheddar et coll., 1980 (36)) et dans des liposomes (Hurley et coll., 1980 (37)). Il n'a jamais été démontré qu'il se faisait à partir de l'état singlet. Huppert et coll., 1976 (33), qui ont fait en solution dans l'éthanol, l'étude du mécanisme impliqué dans l'extinction de l'état singlet le plus bas de la Chla en sont venus à la conclusion que, si un transfert d'électrons se produisait, la paire $Chla^+ - Q^-$ disparaissait par recombinaison dans un temps inférieur à 10^{-11} s. Cette vitesse serait

compatible avec la vitesse de conversion interne des molécules organiques (de 10^{-13} à 10^{-12} s) à partir d'états électroniques excités plus énergétiques que S_1 (Sharp et Smith, 1970 (74)). Puisque la photogénération de charges, du moins dans la bande de Soret, est un mécanisme en compétition avec la conversion interne, il n'est pas impossible qu'un électron thermalisé puisse se recombiner avec l'ion parent dans un laps de temps plus petit que 10 ps.

CONCLUSION

Même si les détails concernant la photosynthèse ne sont pas encore entièrement compris, le concept d'une unité fonctionnelle comme centre réactionnel contenant un donneur et accepteur est reconnu comme étant une partie importante du mécanisme de la photosynthèse. On croit que de minces barrières, plus petites que 10 nm en épaisseur, sont impliquées dans la séparation primaire des charges. A l'aide des monocouches, nous avons tenté de reproduire ces barrières. La technique de monocouche nous permet d'imiter les états d'agrégations de la Chla et l'unité donneur-accepteur en photosynthèse.

Avec nos expériences, nous sommes parvenus à déterminer que la longueur de diffusion, λ , de l'exciton singlet de la Chla, dans un assemblage de multicouches est de $20,8 \text{ nm} < \lambda < 41,6 \text{ nm} \pm 5,2 \text{ nm}$. Nous avons aussi observé qu'il y a transfert d'électron de la Chla à la quinone.

En nous basant sur les résultats de la variation du rendement quantique pour la production de courant en fonction de l'énergie des photons incidents, nous avons proposé que le transfert d'électron à la quinone se faisait à partir de l'état singlet de la Chla.

Dans le photosystème II de la photosynthèse des plantes vertes, on est presque certain que le donneur et l'accepteur (plastoquinone) sont séparés par une barrière d'environ 4 nm d'épaisseur. Avec notre travail en monocouche, nous avons démontré l'importance de l'orientation relative des molécules pour que le transfert d'électron se produise ainsi que le grand effet que la portion quinone de la molécule pouvait avoir sur les propriétés photovoltaïques du système Chl_a-quinone. Nous osons espérer que ces informations seront utiles dans la compréhension du mécanisme photosynthétique.

ANNEXE A-1: RAPPORT DE DEPOSITION

Après la déposition d'une monocouche de pigment sur une lamelle (voir figure 4, pp. 10), on détermine le rapport entre la surface qu'occupaient les molécules à l'interface air/eau, à la surface qu'elles recouvrent sur la lamelle.

$$\text{Rapport de déposition} = \frac{\text{surface recouverte par les molécules à l'interface air/eau}}{\text{surface recouverte par les molécules sur la lamelle}}$$

Ce calcul est effectué à chaque déposition de 1 monocouche (soit après chaque plongée et chaque sortie).

ANNEXE A-2:

Voici les programmes (APL) contenant tous les calculs se rapportant à la calibration du système optique (CALIBRATION), au % d'efficacité (EFFICACITE), à l'exposant de l'intensité lumineuse γ (PHOTOCOURANT), au spectre d'action et au facteur de correction qui intervient dans le spectre d'action (SPECTRE).

```

      ▽CALIBRATION[0]▽
    ▽ CALIBRATION
[1]  'OPTION CHLORO 1,OPTION PHTHALO 2'
[2]  OPTION+0
[3]  →30×1OPTION=1
[4]  'LECTURE MICROWATTS DE 400 NM A 590 NM(DIRECTE F1D,
ALUMINIUM F1AL,ARGENT F1AG)'
[5]  F1D+0
[6]  F1AL+0
[7]  F1AG+0
[8]  'LECTURE DE 600NM A 706 NM(F2D,F2AL,F2AG)'
[9]  F2D+0
[10] F2AL+0
[11] F2AG+0
[12] 'LECTURE DE 710NM A 850NM (F3D,F3AL,F3AG)'
[13] F3D+0
[14] F3AL+0
[15] F3AG+0
[16] F1F+0.285 0.323 0.353 0.382 0.407 0.431 0.452 0.471
0.489 0.507 0.522 0.538 0.555 0.57 0.587 0.603 0.619 0.635
0.65 0.665
[17] F2F+0.681 0.697 0.711 0.727 0.733 0.74 0.745 0.752
0.758 0.764 0.77 0.776 0.782 0.789 0.794 0.8 0.806 0.811 0.817
0.823 0.83 0.834 0.84 0.846
[18] F3F+0.851 0.857 0.862 0.867 0.873 0.878 0.883 0.889
0.893 0.898 0.91 0.921 0.933 0.944 0.953 0.961 0.969 0.977
0.983 0.989 0.994 0.998 1 1
[19] FFC+F1F,F2F,F3F
[20] NMP+400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510
520 530 540 550 560 570
[21] NMP+NMP,580 590 600 610 620 630 634 638 642 646 650
654 658 662 666 670 674 678 682 686 690 694 698 702 706
[22] NMP+NMP,710 714 718 722 726 730 734 738 742 746 750
760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890
[23] ENC+1989÷NMP
[24] FCWD+1.0833×(F1D,F2D,F3D)÷FFC
[25] FCWDP+FCWD÷ENC
[26] FCWAL+1.0833×(F1AL,F2AL,F3AL)÷(FFC×ENC)
[27] FCWAG+1.0833×(F1AG,F2AG,F3AG)÷(FFC×ENC)
[28] NM+NMP
[29] →56
[30] 'LECTURE MICROWATTS DE 400NM A 500NM (DIRECTE C1D,
ALUMINIUM C1AL,ARGENT C1AG)'
[31] C1D+0

```

```

[32] C1AL←0
[33] C1AG←0
[34] 'LECTURE DE 510NM A 674 NM (C2D,C2AL,C2AG)'
[35] C2D←0
[36] C2AL←0
[37] C2AG←0
[38] 'LECTURE DE 676 NM A 790 NM (C3D,C3AL,C3AG)'
[39] C3D←0
[40] C3AL←0
[41] C3AG←0
[42] C1F←0.288 0.301 0.316 0.329 0.341 0.352 0.364 0.377
0.388 0.397 0.407 0.417 0.426 0.431 0.452 0.471 0.489 0.506
[43] C2F←0.522 0.539 0.556 0.571 0.587 0.603 0.619 0.634
0.65 0.665 0.68 0.696 0.711 0.727 0.743 0.758 0.773
[44] C3F←0.78 0.786 0.792 0.794 0.797 0.8 0.803 0.808 0.814
0.82 0.826 0.832 0.837 0.842 0.846 0.859 0.873
[45] C4F←0.886 0.898 0.91 0.922 0.933 0.944
[46] CFC←C1F,C2F,C3F,C4F
[47] NMC←400 404 408 412 416 420 424 428 432 436 440 444 448
450 460 470 480 490 500
[48] NMC←NMC,510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620
630 640 650 660 664 668 672 674
[49] NMC←NMC,676 678 680 684 688 692 696 700 704 708 710 720
730 740 750 760 770 780 790
[50] ENC←1989÷NMC
[51] CAWD←1.0833×(C1D,C2D,C3D)÷CFC
[52] CAWDP←CAWD÷ENC
[53] CAWAL←1.0833×(C1AL,C2AL,C3AL)÷(CFC×ENC)
[54] CAWAG←1.0833×(C1AG,C2AG,C3AG)÷(CFC×ENC)
[55] NM←NMC
[56] 'CALIBRATION'
[57] 'NANOMETRES MICROWATTS PHOTONS DIR PHOTONS AL
[58] ' DIRECTS x10E13 x10E13
PHOTONS AG'
x10E13'
[59] N←+/NM=NM
[60] →63×1OPTION=1
[61] R(5,N)PNM,FCWD,FCWDP,FCWAL,FCWAG
[62] →64
[63] R(5,N)PNM,CAWD,CAWDP,CAWAL,CAWAG
[64] 10

```

▼ EFFICACITE [0] ▼

▼ EFFICACITE

[1] 'RESISTANCE (MEG) DEPUIS 0 EN AUGMENTANT (EVENT.

0 POUR FINIR)'

[2]	RES←0
[3]	'ILUM (NA)'
[4]	ILUM←0
[5]	'IOBSC (NA)'
[6]	IOBSC←0
[7]	'NANOMETRE DE MESURE'
[8]	NANM←0
[9]	'FRACTION DE TRANSMISSION DE LA LAMELLE'
[10]	PCL←0
[11]	'PUISSANCE LAMPE (MICROWATTS) AU NM'
[12]	WATT←0
[13]	MWATT←PCL×WATT
[14]	IPH←ILUM-IOBSC
[15]	VPH←IPH×RES
[16]	PUI←IPH×VPH
[17]	N←+/RES=RES
[18]	I←0
[19]	MAX←0
[20]	MAXV←10
[21]	I←I+1
[22]	MAX←MAX(PUI[I])
[23]	MAXV←MAXV,MAX
[24]	→21×1 I≠N
[25]	MAXC←MAX×((I(N)=I(N))
[26]	IMAX←1+(+/(MAXV≠MAXC))
[27]	IAV←IMAX-1
[28]	IAP←IMAX+1
[29]	INVPAV←0.1×(VPH[IMAX]-VPH[IAV])
[30]	INVPAV←0.1×(VPH[IAP]-VPH[IMAX])
[31]	VPHAV←VPH[IAV]+(INVPAV×10)
[32]	VPHAP←VPH[IMAX]+(INVPAV×10)
[33]	INIPAV←0.1×(IPH[IAV]-IPH[IMAX])
[34]	INIPAP←0.1×(IPH[IMAX]-IPH[IAP])
[35]	IPHAV←IPH[IAV]+(INIPAV×10)
[36]	IPHAP←IPH[IMAX]+(INIPAP×10)
[37]	VPS←VPHAV,VPHAP
[38]	IPS←IPHAV,IPHAP
[39]	EFF←VPS×IPS
[40]	I←0
[41]	MAX←0

```

[42] MAXV←10
[43] I←I+1
[44] MAX←MAX(EFF[I])
[45] MAXV←MAXV,MAX
[46] →43×1I≠20
[47] MAXC←MAX×((120)=120)
[48] IMAX←1+(+/(MAXV≠MAXC))
[49] 'VOLTAGE (MV) ET COURANT (NA) MAXIMA'
[50] VPS[IMAX],IPSI[IMAX]
[51] EFFIC←MAX×0.0001÷MWATT
[52] 'POURCENTAGE DE CONVERSION AU NM '
[53] NANM,EFFIC
[54] 'RESISTANCE      IPH      VPH'
[55] R(3,N)P(RES,IPH,VPH)
[56] ' '

```

▼PHOTOCOURANT[0]▼

▼ PHOTOCOURANT

```

[1] 'NANOMETRE DE MESURE'
[2] LAM←0
[3] 'ENERGIE REELLE DIRECTE (MICROWATTS) SUR PIGMENT AU NM (ENR)'
[4] ENR←0
[5] 'FRACTION DE TRANSPARENCE AU NM'
[6] FT←0
[7] ENRP←ENR×FT
[8] NPHOT←ENRP×0.0005032×LAM
[9] 'ILUM(NA)'
[10] ILUM←0
[11] 'IOBSC(NA)'
[12] IOBSC←0
[13] IPH←ILUM-IOBSC
[14] X←NPHOT
[15] Y←IPH
[16] SXI←+/X
[17] SYI←+/Y
[18] SXIYI←+/X×Y
[19] SXIXI←+/X×X
[20] N←+/X=X
[21] DE1←(SXIXI×N)-(SXI×SXI)
[22] DEA←(SXIYI×N)-(SXI×SYI)
[23] DEB←(SXIXI×SYI)-(SXIYI×SXI)
[24] A←DEA÷DE1
[25] B←DEB÷DE1
[26] 'PENTE ET ORDONNEE A L ORIGINE'
[27] A,B
[28] YC←(A×B)×(NPHOT+A)
[29] ECART←(+/-1(IPH-YC))÷N
[30] 'ECART MOYEN PAR POINT'
[31] ECART
[32] 'EN SUR PIGMENT PHOTONS S.PIGM IPH IPHCLC'
[33] 'MICROWATTS (×1.0E13)'
[34] R(4,N)PENRP,NPHOT,IPH,YC
[35] 10

```



```

      ▼SPECTREC[0]▼
      ▼ SPECTRE
[1]  'OPTION CHLORO 1,OPTION PHTHALO 2'
[2]  OPTION+0
[3]  →14×\OPTION=1
[4]  'ILUM1(NA) DE 400 A 620'
[5]  ILUM1+0
[6]  'ILUM2(NA) DE 630 A 714'
[7]  ILUM2+0
[8]  'ILUM3(NA) DE 718 A 890'
[9]  ILUM3+0
[10] NM+NMP
[11] NPAL+FCWAL
[12] NPAG+FCWAG
[13] →23
[14] 'ILUM1(NA)DE 400 A 500'
[15] ILUM1+0
[16] 'ILUM2(NA) DE 510 A 674'
[17] ILUM2+0
[18] 'ILUM3(NA) DE 676 A 790'
[19] ILUM3+0
[20] NM+NMC
[21] NPAL+CAWAL
[22] NPAG+CAWAG
[23] ILUM+ILUM1,ILUM2,ILUM3
[24] 'IOBSC(NA)'
[25] IOBSC+0
[26] IPH+ILUM-IOBSC
[27] 'COTE ALUMINIUM -1 , COTE ARGENT 1'
[28] CHOIX+0
[29] 'FRACTION DE TRANSPARENCE DE L ELECTRODE'
[30] TRANS+0
[31] 'FRACTION DE TRANSPARENCE REFERENCE MEME NM
(CALIBRATION)\(TRANSR)'
[32] TRANSR+0
[33] →36×\CHOIX=1
[34] NP+NPAL×TRANS÷TRANSR
[35] →37
[36] NP+NPAG×TRANS÷TRANSR
[37] N+÷/NM=NM
[38] I+0
[39] MAX+0
[40] MAXV+10
[41] I+I+1
[42] MAX+MAX[NP[I]]
[43] MAXV+MAXV,MAX
[44] →41×\I≠N
[45] MAXC+MAX×((\N)=(\N))

```

```

[46] IMAX+1+(+/(MAXV*MAXC))
[47] NPMAX+NP[IMAX]
[48] 'PENTE ET ORDON A L'ORIGINE'
[49] B←0
[50] YNMR←(*B[2])*(NPMAX*B[1])
[51] I←0
[52] YNM←10
[53] I←I+1
[54] VAL←(*B[2])*(NP[I]*B[1])
[55] YNM←YNM,VAL
[56] →53×1I≠N
[57] CORR←YNMR÷YNM
[58] IPHC←IPH×CORR
[59] IPHC
[60] 'CHOISIR LE MAXIMUM'
[61] MAXIM←0
[62] PCIPHC←100×IPHC÷MAXIM
[63] REP←0(5,N)P(NM,NP,IPHC,PCIPHC,CORR)
[64] 'NANOMETRES PHOTONS(×E13) IPHCORR(NA) POURCENT IPH CORR'
[65] REP

```

REFERENCES

1. Govindjee and R. Govindjee (1975) In Bioenergetics of Photosynthesis (Edited by Govindjee), pp. 1-49, Academic Press, New-York.
2. Trebst, A. (1978) Phil. Trans. R. Soc. Lond. B. 284, 591-599.
3. Parson, W.W. (1978) In The Photosynthetic Bacteria (Edited by R.K. Clayton and W.R. Sistrom) pp. 455-469. Plenum Press, New-York.
4. Kong, J.L.Y. and P.A. Loach (1980) J. Heterocyclic. Chem. 17, 737-744.
5. Ho, T-F, A.R. McIntosh and J.R. Bolton (1980) Nature 286, 254-256.
6. Kuhn, H. (1979) J. Photochem. 10, 111-132.
7. Costa, S.M. de B. and G. Porter (1974) Proc. R. Soc. Lond. A 341, 167-176.
8. Janzen, A.F., J.R. Bolton, M.J. Stillman (1979) J. Am Chem. Soc. 101, 6337-6341.
9. Janzen, A.F. and J.R. Bolton (1979) J. Am. Chem. Soc. 101, 6342-6348.
10. Futami, A., E. Hurt and G. Hauska (1979) Biochim. Biophys. Acta 547, 583-596.

11. Beddard, G.S., G. Porter and G.M. Weese (1975) Proc. R. Soc. Lond. A 342, 317-325.
12. Blodgett, K.B. (1935) J. Am. Chem. Soc. 57, 1007-1022.
13. Blodgett, K.B. (1939) Phys. Rev. 55, 391-404.
14. Langmuir, I. (1939) Proc. R. Soc. Lond. A 170, 1-39.
15. Munger, G., Détermination du poids moléculaire de protéine à l'interface air/eau par un nouveau système à faible pression de surface, Thèse de Maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 1979.
16. Leblanc, R.M., G. Galinier, A. Tessier and L. Lemieux (1974) Can. J. Chem. 52, 3723-3727.
17. Iriyama, K. and M. Yoshiura (1979) J. Chromatogr. 117, 154-156.
18. Omata, T. and N. Murata (1980) Photochem. Photobiol. 31, 183-185.
19. Fukuda, K., H. Nakahara and T. Kato (1976) J. Colloid Interface Sci. 54, 430-438.
20. Simonsen, M.G. and R.V. Coleman (1973) Phys. Rev. B8, 5875-5887.
21. Watson, W.F. and R. Livingston (1950) J. Chem. Phys. 18, 802-809.

22. Tweet, A.G., G.L. Gaines et W.D. Bellamy (1964) J. Chem. Phys. 40, 2596-2600.
23. Tweet, A.G., W.D. Bellamy and G.L. Gaines (1964) J. Chem. Phys. 41, 2068-2077.
24. Costa, S.M. de B., J.R. Froines, J.M. Harris, R.M. Leblanc, B.H. Orger and G. Porter (1972) Proc. R. Soc. Lond. A 326, 503-519.
25. Gaines G.L. Jr., A.G. Tweet and W.D. Bellamy (1965) J. Chem. Phys. 42, 2193-2199.
26. Hirsch, R.E. and S.S. Brody (1980) Arch. Biochem. Biophys. 199, 506-514.
27. Loutfy, R.O. and J.H. Sharp (1978) J. Phys. Chem. 82, 2787-2789.
28. Butler, W.L. and K.H. Norris (1963) Biochim, Biophys. Acta 66, 72-77.
29. Wong, D., K. Vacek, H. Merkelo and Govindjee (1978) Z. Naturforsch. 33c, 863-869.
30. Kelly, A. and G. Porter (1970) Proc. R. Soc. Lond. A 319, 319-329.
31. Sackmann, E. (1978) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 891-909.
32. Polymeropoulos, E. (1977) J. Appl. Phys, 48, 2404-2407.

33. Huppert, D., P.M. Rentzepis and G. Tollin (1976) Biochim. Biophys. Acta 440, 356-364.
34. Tollin, G. (1976) J. Phys. Chem. 80, 2274-2277.
35. Tollin, G., F. Castelli, G. Cheddar and F. Rizzuto (1979) Photochem. Photobiol. 29, 147-152.
36. Cheddar, G., F. Castelli and G. Tollin (1980) Photochem. Photobiol. 32, 71-78.
37. Hurley, J.K., F. Castelli and G. Tollin (1980) Photochem. Photobiol. 32, 79-86.
38. Avouris, P.Ph and P.M. Rentzepis (1978) Biophys. J. 23, 207-217.
39. Davis, M.S., A. Forman and J. Fajer (1979) Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 4170 - 4174.
40. Möbius, D. (1978) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 848-858.
41. Bellamy, W.D., G.L. Gaines, Jr. and A.G. Tweet (1963) J. Chem. Phys. 39, 2528-2538.
42. Jones, R., R.H. Tredgold and J.E. O'Mullane (1980) Photochem. Photobiol. 32, 223-232.
43. Kampas, F.J. and M. Gouterman (1976) J. Lumin, 14, 121-129.
44. Stekete, J.W. and J. de Jonge (1962) Philips Res. Rept. 17, 363-381.

45. Kearns, D.R., G. Tollin and M. Calvin (1960) J. Chem. Phys. 32, 1020-1025.
46. Loutfy, R.O. and J.H. Sharp (1979) J. Chem. Phys. 71, 1211-1217.
47. Loutfy, R.O. and E.R. Menzel (1980) J. Am. Chem. Soc. 102, 4967-4970.
48. Terenin, A.N., E. Putseiko and I. Akimov (1959) Discuss, Faraday Soc. 27, 83-93.
49. Tanimura, K., T. Kawai and T. Sakata (1979) J. Phys. Chem. 83, 2639-2643.
50. Menzel R. and R.O. Loutfy (1980) Chem. Phys. Lett. 72, 522-527.
51. Rose, A. (1974) Cited in Monographs in Modern Chemistry. Vol. 2: H. Meier, pp. 319-321. Verlag Chemie, Weinheim.
52. Tang, C.W. and A.C. Albrecht (1975) J. Chem. Phys. 62, 2139-2149.
53. Yamashita, K., K. Maenobe and J. Fajer (1980) Chemistry Letters, 307-310.
54. Bromberg, A., C.W. Tang and A.C. Albrecht (1974) J. Chem. Phys. 60, 4058-4062
55. Popovic, Z.D. and J.H. Sharp (1977) J. Chem. Phys. 66, 5076-5082.

56. Tollin, G., D.R. Kearns and M. Calvin (1960) J. Chem Phys. 32, 1013-1019.
57. Dodelet, J.P., J. Le Brech and R.M. Leblanc (1979) Photochem. Photobiol. 29, 1135-1145.
58. Reucroft, P.J. and W.H. Simpson (1969) Photochem. Photobiol. 10, 79-86.
59. Shkuropatov, A. Ya., K.B. Kurbanov, Y. M. Stoliwitskii and V.B. Yevstigneyev (1977) Biofizika 22, 407-412.
60. Dahlberg, S.C. and M.E. Musser (1979) Surf. Sci. 90, 1-9.
61. Cooper, C.D., W.F. Frey, R.N. Compton (1978) J. Chem. Phys. 69, 2367-2374.
62. Chen, E.C.M., W.E. Wentworth (1975) J. Chem. Phys. 63, 3183-3191.
63. Weast, R.C. (Editor) (1977-1978) Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed. CRC Press, Cleveland.
64. Tachikawa, H. and L.R. Faulkner (1978) J. Am. Chem. Soc. 100, 4379-4385.
65. Yasunaga, H., K. Kasai and K. Takeya (1979) J. Phys. Soc. Jap. 46, 839-845.
66. Chamberlain, G.A. and P.J. Cooney (1979) Chem. Phys. Lett. 66, 88-93.

67. Musser, M.E. and S.C. Dahlberg (1980) Surf. Sci., in press.
68. Cooper, C.D., W.T. Naff and R.N. Compton (1975) J. Chem. Phys. 63, 2752-2757.
69. Meier, H. (1974) In Monographs in Modern Chemistry, Vol. 2, p. 155. Verlag Chemie, Weinheim.
70. Fieser, L.F. and M. Fieser (1961) In Advanced Organic Chemistry, p. 849. Reinhold Publ. Co., N.Y.
71. Padhye, M.R., T.S. Varadarajan and L.N. Chaturvedi (1976) Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. 19C, 85-87.
72. Noolandi, J. and K.M. Hong (1979) J. Chem. Phys. 70, 3230-3236.
73. Chance, R.R. and C.L. Braun (1976) J. Chem. Phys. 64, 3573-3581.
74. Sharp, J.H. and M. Smith (1970) In Physical Chemistry (Edited by H. Eyring, D. Henderson and W. Jost), Vol. 10, p. 435. Academic Press, New York.